Monsieur Bouchardat

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

ÉTUDE

SUR LES

CARBURES INCOMPLETS

QUI PRENNENT NAISSANCE ACCESSOIREMENT

DANS LE TRAITEMENT INDUSTRIEL DES PÉTROLES D'AMÉRIQUE.

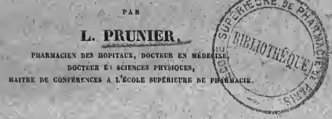
THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de Pharmacien de 1re classe, et soutenue le février 1879,

PAR

L. PRUNIER,

PHARMACIEN DES HOPITAUX, DOCTEUR EN MÉDECINE,
DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,
MAITRE DE CONFÉRENCES A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.



PARIS,
GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,
Quai des Augustins, 55.

1879

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

ÉTUDE

SUR LES

CARBURES INCOMPLETS

QUI PRENNENT NAISSANCE ACCESSOIREMENT

DANS LE TRAITEMENT INDUSTRIEL DES PÉTROLES D'AMÉRIQUE.

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de Pharmacien de 1re classe, et soutenue le février 1879,

PAR

L. PRUNIER,

PHARMACIEN DES HOPITAUX, DOCTEUR EN MÉDECINE,
DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,
MAITRE DE CONFÉRENCES A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.



PARIS,
GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,
Quai des Augustins, 55.

1879

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
DE PARIS.

MM. CHATIN, Directeur.
BUSSY, Directeur honoraire.

ADMINISTRATEURS :

MM. CHATIN, Directeur.
LE ROUX, Professeur.
BOURGOIN, Professeur.

PROFESSEURS :

MM. CHATIN	Botanique.
MILNE-EDWARDS	Zoologie.
PLANCHON	Histoire naturelle des médicaments.
BOUIS	Toxicologie.
BAUDRIMONT	Pharmacie chimique.
RICHE	Chimie inorganique.
LEROUX	Physique.
JUNGFLEISCH	Chimie organique.
BOURGOIN	Pharmacie galénique.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE :

MM. BOUCHARDAT.
GAVARRET.

CHARGÉS DE COURS :

MM. PERSONNE, Chimie analytique.
BOUCHARDAT, Hydrologie et Minéralogie.
MARCHAND, Cryptogamie.

PROFESSEUR HONORAIRE :

M. BERTHELOT.

AGRÉGÉS EN EXERCICE :

MM. G. BOUCHARDAT.
J. CHATIN.

M. MARCHAND.

M. CHAPELLE, *Secrétaire*.

A

M. CHATIN,

DIRECTEUR DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE,
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,
OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR, ETC.

Hommage respectueux,

L. PRUNIER.

PRÉPARATIONS.

1. Fer réduit par l'hydrogène.
2. Ammoniaque liquide.
3. Bichlorure de mercure.
4. Tartrate de potasse et de soude.
5. Foie de soufre.
6. Sirop de térébenthine.
7. Conserve de roses.
8. Extrait de gentiane.
9. Pommade de citrine.
10. Papier épispastique.

RECHERCHES

SUR LA NATURE

DES CARBURES INCOMPLETS

QUI PRENNENT NAISSANCE

DANS LE TRAITEMENT PYROGÉNÉ DES PÉTROLES D'AMÉRIQUE.



INTRODUCTION.

On sait que le pétrole du commerce est formé par un grand nombre de carbures d'hydrogène saturés, c'est-à-dire représentés par la formule générale $C^{2n}H^{2n+2}$.

C'est ce que les travaux de plusieurs chimistes, et notamment de M. Cahours, ont établi depuis longtemps ([1]).

Ces corps sont remarquables par leur résistance aux principaux réactifs, et en particulier à l'acide sulfurique, au brome et aux alcalis.

Vers la fin de la distillation passent les *paraffines*, qui appartiennent à la même catégorie, et dont les affinités (comme l'indique leur nom) sont encore plus faibles que celles de l'huile proprement dite.

L'origine, la provenance, la nature, l'extraction et le traitement industriel non-seulement des pétroles, mais des produits voisins ou similaires, dont l'apparition est relativement nouvelle, tels que l'*ozokérite*, la *vaseline*, etc., ont été tout récemment l'objet d'une étude fort intéres-

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. I, p. 5.

sante publiée par M. le professeur A. Riche dans sa *Revue des produits chimiques de l'Exposition universelle* (1). Aussi je demanderai au lecteur curieux de détails sur ce point la permission de le renvoyer à cette publication, dans laquelle la clarté et l'élégance de l'exposition se joignent à la précision et à l'exactitude des indications.

Il est donc facile de se mettre de la sorte au fait de la question considérée dans son ensemble.

Néanmoins, il reste encore un certain nombre de particularités sur lesquelles les Ouvrages publiés sur la matière ou bien sont entièrement muets, ou bien fournissent à peine quelques renseignements fort incomplets.

Jusqu'à présent, en effet, on s'est fort peu occupé de savoir ce que sont et deviennent les produits accessoires, tant ceux qui échappent à l'état gazeux que ceux qui constituent le résidu ou qui sont enlevés ou détruits par l'épuration elle-même, c'est-à-dire par l'action des réactifs. En lisant, en effet, la description du traitement industriel (que nous supposerons connu désormais), on remarque, en premier lieu, que les pétroles naturels sont redistillés, et souvent même à haute température, puis que le produit est soumis à l'action ultérieure de réactifs (acide sulfurique et alcalis) qui s'emparent d'une certaine quantité de composés organiques, en laissant inattaquée la substance commerciale.

Ces composés absorbés sont évidemment en faible proportion par rapport aux carbures saturés, essence, huile et paraffine. Mais, eu égard aux masses énormes de pétrole livrées à la consommation, leur quantité, considérée intrinsèquement, ne laisse pas d'être fort notable, et il ne m'a pas paru sans intérêt de rechercher la nature et, autant que possible, le mécanisme de la production de ces corps, à peu près négligés jusqu'à ce jour.

---

(1) *Journal de Pharmacie*, juin-juillet-août 1878.

Une circonstance qui m'a mis à même de voir directement effectuer, dans une usine, la redistillation des pétroles et d'assister aux diverses manipulations qu'on lui fait subir en France m'a déterminé à entreprendre cette étude.

C'est l'obligeance de M. R. David, ingénieur civil, qui m'a facilité les moyens d'examiner dans le détail les procédés industriels et de prélever au moment opportun les échantillons destinés à être étudiés d'une manière plus approfondie.

Dès les premiers moments de cet examen, nous avons pu constater que, parmi les gaz qui se dégagent à l'extrémité des appareils, il se rencontre presque toujours une portion que le brome peut absorber, et cette quantité de gaz absorbable augmente notablement lorsque le produit est soumis à une haute température, et surtout par l'action brusque de la chaleur.

En dehors de ces premiers indices et des considérations précédentes, quelques expériences antérieures sur la dissociation pyrogénée des pétroles légers m'avaient déjà conduit à des conclusions de nature à m'encourager à poursuivre ces recherches.

Tel a été le point de départ du présent travail.

Quant à la division, elle est nettement indiquée par la nature du sujet lui-même.

Une première Partie, consacrée aux produits tirés des pétroles légers, se compose de trois Chapitres, dont le dernier est consacré aux rapprochements théoriques qui découlent de la conformité des résultats fournis par le pétrole avec ceux que l'on trouve consignés, en particulier, dans les remarquables publications de M. Berthelot sur les huiles de houille et le gaz d'éclairage, Mémoires qui ont d'ailleurs l'avantage de représenter, pour ainsi dire, la partie moyenne de ce travail, pour laquelle, ainsi qu'on le verra, les expériences nous font défaut jusqu'à présent.

La seconde Partie complète les données fournies par la première et les confirme par l'étude des produits solides provenant de l'action de la chaleur sur les termes les plus élevés des carbures contenus dans les pétroles de Pensylvanie.

Elle établit que l'on rencontre dans ces produits les termes les plus élevés connus parmi les carbures tirés des huiles de houille, anthracène, chrysène, pyrène, etc., et aussi les corps récemment étudiés par MM. Fritzsche, Rasenack, Schultz et Fittig, sous les noms de *chrysogène, parachrysène, benzérythrène, fluoranthène.*

On y trouve même un groupe de corps dont la teneur en carbone dépasse sensiblement celle des composés précédents et recule ainsi les bornes de la série actuellement connue, en fournissant de nouveaux termes de passage entre les carbures proprement dits et les charbons, tels que le charbon de cornue, le charbon de bois, etc.

PREMIÈRE PARTIE.

PRODUITS OBTENUS AU MOYEN DES PÉTROLES LÉGERS.

Cette première Partie se divise en trois Chapitres.

Chapitre I. — Comprend l'ensemble des résultats fournis par la dissociation pyrogénée des pétroles légers :

1° Quand on les dirige à travers des tubes convenablement chauffés ;

2° Quand, par suite du traitement industriel, on se trouve placé dans des conditions analogues.

Chapitre II. — Est consacré à l'exposé succinct de quelques essais de régénération des carbures au moyen des bromures obtenus précédemment, et de quelques expériences synthétiques se rattachant au même sujet.

Chapitre III. — Rapprochements théoriques et comparaison avec les résultats connus déjà au sujet des carbures tirés des huiles de houille.

CHAPITRE PREMIER.

1. Étant donnée la théorie des équilibres pyrogénés, telle que l'a formulée M. Berthelot, il paraissait vraisemblable, *a priori*, que des carbures de la série forménique, soumis à la température du rouge, devaient se dissocier pour donner naissance à une série d'équilibres variables, parmi lesquels on pouvait espérer, en réglant convenablement la réaction, de faire prédominer l'un des systèmes possibles en pareil cas.

Telle est l'idée première qui m'a conduit à diriger à travers un tube chauffé au rouge des vapeurs de pétrole léger, dans le but, primitivement, d'en extraire les produits propyléniques ou butyléniques qu'il était alors fort difficile de se procurer en quantité un peu notable.

Comme ce travail représente une étape (la première en quelque sorte) dans le chemin que nous avons à parcourir, je vais le résumer rapidement.

La partie de l'*essence* du commerce qui distille de 50 à 80 degrés est réduite en vapeurs et dirigée à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre, au sortir duquel les produits traversent un appareil à boules, puis une série de flacons refroidis où le brome absorbe les carbures incomplets résultant de la pyrogénation. A l'extrémité de l'appareil se dégagent des vapeurs d'odeur agréable (très-différente de celle des pétroles ordinaires) et se rapprochant de l'odeur des hydrures d'éthylène, de propylène, etc. Ces vapeurs, qu'un mélange de glace et de sel ne parvient pas à condenser sensiblement, brûlent avec une flamme éclairante.

Le brome se décolore successivement dans les flacons, mais l'opération est sensiblement accélérée si l'on a soin

de faire passer à nouveau dans un tube chauffé à peine au rouge sombre les produits non absorbables par le brome. Ce second tube, qui peut être en verre peu fusible, chauffé sur une grille à analyse, permet de varier la longueur du tube, c'est-à-dire le temps pendant lequel les carbures subissent l'influence de la chaleur.

La nature des produits se modifie également dans ces conditions, et des bromures de molécules relativement plus complexes prennent ainsi naissance.

En réglant convenablement l'appareil, on arrive facilement à décolorer 1 kilogramme de brome en cinq ou six heures, ce qui représente environ 1200 grammes d'un mélange de bromures qui sont peu colorés si l'on a eu soin de refroidir.

L'odeur n'est pas repoussante ; ils ne dégagent pas sensiblement de vapeurs acides.

Les portions de pétrole bouillant au-dessous de 50 degrés fournissent, dans ces conditions, principalement des bromures éthylénique et propylénique. Les portions volatiles de 50 à 80 degrés donnent surtout des bromures de propylène, de butylène et aussi d'amylène. Au-dessus de 80 degrés, on aurait vraisemblablement des bromures supérieurs, mais, en cette circonstance, je me suis proposé surtout la préparation des composés propyléniques et butyléniques.

La séparation des bromures a été opérée aussi complétement que possible par une série de distillations fractionnées, faites à la pression, normale ou mieux dans le vide. Les produits distillés à la pression normale sont généralement teintés de nuances qui varient du vert au rouge; ces colorations paraissent dues au contact plus ou moins prolongé du caoutchouc à la réunion des tubes, ou encore aux bouchons.

On s'en débarrasse, en même temps que des vapeurs bromhydriques, en faisant digérer sur un peu de chaux

vive. On obtient ainsi des liquides parfaitement incolores.

La portion qui passe vers 130 degrés représente sensiblement le bromure d'éthylène $C^4H^4Br^2$; celle qui distille vers 140 degrés représente le bromure de propylène $C^6H^6Br^2$. De 155 à 160 degrés, on recueille surtout le bromure de butylène $C^8H^8Br^2$. Au delà passe le bromure d'amylène; mais dès 150 degrés, si l'on n'opère pas dans le vide, la décomposition se prononce et il y a production de vapeurs abondantes d'acide bromhydrique.

Le résidu retient un corps cristallisé dont il sera question plus loin.

En interposant à la suite de chaque tube chauffé un flacon laveur au chlorure de cuivre ammoniacal, j'ai pu constater la formation de l'acétylure cuivreux, mais il ne m'a pas semblé que la proportion en soit aussi grande dans le second flacon que dans le premier, en sorte que l'acétylène se combine ou se polymérise dans le second tube.

De ce premier ensemble de faits, il paraît possible de conclure, au point de vue théorique, que les carbures $C^{2n}H^{2n+2}$ des pétroles, soumis à l'action brusque de la chaleur, se séparent en composés contenant moins de carbone, et dont la saturation varie avec la température, la pression et le temps pendant lequel la matière organique est maintenue sous l'influence de la chaleur. On obtient ainsi avec les pétroles légers, à volonté en quelque sorte, les trois séries de bromures $C^{2n}H^{2n}Br^2$, $C^{2n}H^{2n-2}Br^2$ et $C^{2n}H^{2n-2}Br^4$.

On peut représenter cette première phase par la formule théorique suivante, qu'il serait possible de présenter de plusieurs manières :

$$\underbrace{C^{m+n+p}H^{m+n+p+2}}_{\text{Carbure formé-nique du pétrole.}} = \underbrace{(C^mH^m)}_{\text{Carbure éthylé-nique.}} + \underbrace{C^nH^{n-2}}_{\text{Carbure acétylé-nique.}} + \underbrace{C^{p-2}H^p}_{\text{Carbure formé-nique.}} + C^2 + H^4.$$

On se rend compte ainsi de la production, aux dépens d'un carbure forménique initial, des trois séries acétylénique, éthylénique et forménique, en même temps que du dépôt de charbon et de l'hydrogène libre.

Ensuite interviennent, pour peu que l'expérience se prolonge, les équilibres pyrogénés découverts et décrits par M. Berthelot, équilibres qui donnent naissance à des combinaisons ou polymérisations ultérieures.

Il est dès lors vraisemblable qu'on doit avoir des corps répondant à la formule

$$C^4H^2(C^{2m}H^{2p}) \quad \text{ou} \quad (C^4H^2)^n,$$

ou analogues, appartenant à la série aromatique ou encore intermédiaire entre la série aromatique et la série grasse.

Parmi les faits qui viennent à l'appui de ces données théoriques, on peut citer la formation, dans l'opération précédente, d'un composé intéressant qui demeure en grande partie dans le résidu de la distillation fractionnée précédemment décrite, laquelle a fourni les bromures éthylénique, propylénique et butylénique.

Ce corps répond à la formule $C^8H^6Br^4$; c'est donc un homologue du composé $C^4H^2Br^4$, dérivé de l'acétylène.

C'est un composé nettement cristallisé qu'on peut retirer en quantité notable des résidus de la distillation des bromures quand on a poussé jusqu'à 180 degrés. Il suffit de reprendre le résidu par l'alcool chaud, puis par l'éther; ou mieux encore, par les froids de l'hiver, on abandonne, en présence d'un excès de brome, les liquides bruts obtenus au moyen d'un appareil à deux tubes inégalement chauffés. On obtient ainsi une cristallisation d'autant plus abondante qu'on a eu soin de se débarrasser, par une distillation poussée jusqu'à 160 degrés environ, des bromures inférieurs qui dissolvent les cristaux. Ce corps important a été caractérisé par les propriétés physiques indiquées par M. Caventou : composition centésimale, volatilité à la tempé-

rature ordinaire, solubilité dans les différents liquides, point de fusion vers 114 degrés, particularités de la distillation, etc.

A vrai dire, l'étude détaillée du bromure, non plus que celle de ses dérivés, n'a pas été poussée par moi aussi loin qu'elle aurait pu l'être.

Je me suis borné à la constatation des caractères indiqués à ce sujet dans les Mémoires originaux.

Tout le monde comprendra que, si je n'ai pas poussé plus loin l'étude des dérivés, c'est qu'il m'a paru que j'en devais laisser le soin à M. Caventou, qui a découvert et étudié le tétrabrome de crotonylène ([1]) au moyen des produits fournis par l'alcool amylique par une méthode analogue. J'ajoute que ce composé n'est pas le seul qui prend naissance dans les conditions sus-énoncées. Certains dosages, en effet, sont de nature à faire penser qu'on rencontre également $C^{10}H^{8}Br^{4}$, qui serait dès lors un bromure de valérylène ou d'un isomère.

Enfin il ne paraîtra pas superflu d'ajouter que, dans une opération où j'avais interposé un flacon contenant de l'acide nitrique fumant à l'extrémité de l'appareil, j'ai obtenu, en diluant fortement l'acide, une odeur assez nette de nitrobenzine.

Cette observation vient à l'appui et semble la conséquence de la présence de l'acétylène, constatée ci-dessus.

2. Tel était, au point de vue expérimental, l'état de la question quand, de concert avec M. R. David, nous avons entrepris quelques recherches sur les produits accessoires de la redistillation industrielle des pétroles d'Amérique.

Mis à même de surveiller l'opération dans une usine des environs de Paris et de prélever des échantillons de chacune des phases du traitement, j'ai d'abord voulu

---

([1]) *Comptes Rendus des séances de l'Académie des Scinces*, t. LVI, p. 646 et 712.

me rendre compte si les premières portions gazeuses qui s'échappent dès que l'on commence à chauffer contenaient des corps incomplets, absorbables par le brome.

Le résultat, tout d'abord, a paru négatif, ce qui signifie tout simplement que, la plupart du temps, les carbures gazeux des pétroles appartiennent à la série forménique.

Mais le traitement, comme on le sait, comporte la redistillation des produits à point d'ébullition supérieur à 300 degrés dans le but d'en extraire de nouvelles quantités d'huile lampante, et c'est là, dans l'ordre d'idées où nous sommes placés, le point intéressant.

Il s'agissait, en effet, d'élucider le mécanisme de la dissociation subie par les carbures forméniques les plus élevés et d'étudier la nature des produits qui en résultent.

Dans une première série d'expériences, nous avons vérifié la présence des gaz absorbables par le brome parmi ceux qui se dégagent à l'extrémité des appareils toutes les fois que la cornue est chauffée au voisinage du rouge.

La proportion de ces corps incomplets augmente quand la température s'élève notablement (par exemple quelque temps après une nouvelle addition de combustible), et surtout quand la partie inférieure de la cornue atteint le rouge vif.

Les bromures recueillis sont d'une nature plus complexe que celle des bromures obtenus par pyrogénation sus-indiquée des pétroles légers. Toutefois l'opération, considérée en général, conserve bien le même caractère.

Par la distillation fractionnée on obtient, en effet, des bromures $C^{2n}H^{2n}Br^2$ bouillant depuis 100 jusqu'à 200 degrés (pression normale), et même jusqu'à 250 degrés en opérant dans le vide. La partie volatile vers 130 degrés correspond sensiblement au bromure d'éthylène, celle vers 145 et 155 degrés aux bromures de propylène et de butylène.

Les produits supérieurs n'ont pas été soumis à un examen suffisant pour en parler individuellement.

Ces bromures éthyléniques représentent la portion principale du produit, et l'opération dans son ensemble rentre, par suite, dans le cadre du tableau précédemment tracé.

Outre la série éthylénique, il se forme aussi des carbures plus incomplets, notamment l'acétylène, caractérisé par son acétylure cuivreux, et vraisemblablement ses homologues avec les produits de sa polymérisation, bien que, dans ce cas, la recherche spéciale de la benzine n'ait pas été entreprise.

L'étude des composés sulfoconjugués résultant de l'action de l'acide sulfurique sur les produits de la distillation industrielle avant leur mise en vente, de même que celle des liqueurs alcalines, devait être abordée successivement, lorsqu'un déplorable accident est venu mettre brusquement un terme à nos expériences. L'usine, en effet, devint à cette époque la proie d'un incendie qui la détruisit complétement.

Notre travail restait donc inachevé; mais ce qu'il nous avait appris suffisait néanmoins à rendre visible que, les carbures $C^{2n}H^{2n+2}$ (qui sont évidemment et de beaucoup le produit principal de l'opération) étant mis à part, le reste des produits offre sensiblement les mêmes caractères que ceux provenant de l'opération du laboratoire précédemment décrite au moyen des pétroles légers.

Nous retrouvons ici, en effet, outre les carbures $C^{2n}H^{2n+2}$, en premier lieu, l'hydrogène et le coke, qui constituent pour ainsi dire le résidu.

Au point de vue théorique, ce sont les éléments dissociés totalement. Encore est-il bon de remarquer dès à présent que ce coke est un composé qui retient encore de l'hydrogène.

A côté de ces *résidus* nous trouvons : 1° des carbures $C^{2n}H^{2n}$ ou éthyléniques, 2° des carbures $C^{2n}H^{2n-2}$ ou acétyléniques, 3° des carbures aromatiques provenant de la

condensation polymérique de l'acétylène, les carbures éthyléniques formant la masse prépondérante.

L'opération au moyen des pétroles légers offre naturellement plus de netteté et de précision, attendu qu'il est plus facile de la diriger et de la maîtriser, tant à cause du point de départ (carbure moins complexe) que de la disposition même des appareils, qui permettent, d'ailleurs, de pousser la dissociation à son terme en faisant passer à nouveau les produits inabsorbables, ce que le traitement industriel se garde bien d'imiter.

Dans l'un comme dans l'autre cas, la production des carbures incomplets d'ordre variable n'en est pas moins mise en évidence, et c'est là le point essentiel.

CHAPITRE II.

ESSAIS DE SYNTHÈSE ET DE RÉGÉNÉRATION DES CARBURES.

Ce Chapitre comprend deux paragraphes : le premier rapporte les essais effectués en vue de réaliser la synthèse des carbures de la série acétylénique, et en particulier du crotonylène; le second est consacré aux tentatives de régénération des carbures éthyléniques au moyen des bromures obtenus précédemment.

1. *Expériences synthétiques.* — Ayant obtenu par dissociation pyrogénée des pétroles les carbures incomplets de la série acétylénique, notamment l'acétylène et le crotonylène, il m'a paru utile de confirmer par synthèse, s'il était possible, les résultats fournis par l'analyse.

C'est pourquoi, m'attachant plus particulièrement au crotonylène, dont j'avais été conduit à étudier le tétrabromure, j'ai voulu tenter d'en élucider la constitution au moyen de la synthèse.

Déjà la Science possédait dans ce sens une expérience des plus élégantes, due à M. Berthelot, sur la combinaison

de l'éthylène avec l'acétylène à volumes égaux [1]. La réaction s'effectue au rouge sombre dans une cloche courbe, avec condensation de moitié.

Restait donc à savoir si l'éthylacétylène de M. Berthelot et le crotonylène de M. Caventou, tiré du bromure de butylène dérivé lui-même de l'alcool amylique, étaient identiques ou simplement isomères.

Pour éclaircir autant que possible cette question, j'ai fait passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre un mélange gazeux à volumes égaux d'éthylène et d'acétylène.

On peut également se servir d'un tube en verre de Bohême rempli de fragments de pierre ponce. Les deux gaz se combinent conformément à la réaction signalée par M. Berthelot :

$$\underbrace{C^4H^2}_{\text{Acétylène.}} + \underbrace{C^4H^4}_{\text{Éthylène.}} = \underbrace{C^8H^6}_{\text{Éthylacétylène.}}.$$

Le mieux est de ne pas prolonger l'action de la chaleur, afin d'éviter la polymérisation.

On ne risque d'autre inconvénient que celui d'avoir une quantité relativement plus forte d'éthylène et d'acétylène libres; mais, comme leurs composés bromés ne cristallisent pas, le produit définitif n'en est pas souillé.

Les produits gazeux de la réaction traversent ensuite des flacons à brome convenablement refroidis, où l'on a soin de maintenir le brome en excès, afin que l'éthylacétylène passe à l'état de tétrabromure.

Pour faire cristalliser le produit, on chasse, par distillation, d'abord l'excès de brome, puis la majeure partie du bromure d'éthylène, en chauffant jusque vers 130-135 degrés.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 466.

Le résidu est repris par l'alcool concentré, dont il suffit d'enlever l'excès par évaporation pour obtenir une cristallisation de tétrabromure d'éthylacétylène.

Ce composé, recristallisé dans l'alcool, puis dans l'éther, se présente sous la forme d'aiguilles ou de plaques nacrées très-légères.

On ne peut le distiller sans décomposition.

Enfin son point de fusion est situé vers 114-115 degrés.

Il a donné, à l'analyse, les résultats suivants :

		Expérience.	
	Théorie.	I.	II.
C.	12,34	13,2	»
H	1,60	1,9	»
Br.	85,56	»	85,3

On voit que tous les caractères que présente ce composé s'accordent complétement avec ceux du bromure de crotonylène décrit par M. E. Caventou. C'est pourquoi, sans poursuivre plus loin son étude, par les raisons que nous avons indiquées antérieurement, nous avons admis, jusqu'à nouvel ordre, l'identité de l'éthylacétylène et du crotonylène. Cette réaction synthétique établit donc la constitution du crotonylène et permet quelques rapprochements.

Elle s'accorde, en effet, avec les travaux de M. Kekulé, qui a obtenu, comme on sait, l'aldéhyde crotonique et l'acide du même nom en condensant ensemble 2 molécules d'aldéhyde ordinaire, mode de formation qui assigne à ces deux corps une constitution semblable à celle de l'éthylacétylène.

On en peut dire autant des travaux de M. Cahours sur l'acide crotonique et de ceux de M. Frankland sur les isomères de cet acide.

Ces relations sont mises en évidence au moyen des formules suivantes :

Éthylène	$C^4H^2(H^2)$
Aldéhyde..................	$C^4H^2(H^2)O^2$
Acide acétique...............	$C^4H^2(H^2)O^4$
Éthylacétylène (crotonylène)...	$C^4H^2(C^4H^4)$
Aldéhyde crotonique..........	$C^4H^2(C^4H^4)O^2$
Acide crotonique.............	$C^4H^2(C^4H^4)O^4$

Sans sortir de ce même ordre d'idées, et pour faire suite à ce qui a trait à la combinaison de l'éthylène et de l'acétylène, il est bon d'ajouter que le crotonylène, qui paraît en être le résultat, se polymérise d'une manière tout à fait semblable à ce qui se passe notamment pour l'acétylène lui-même. Tout le monde sait, en effet, que M. Berthelot a transformé l'acétylène en benzine par simple condensation polymérique :

$$(C^4H^2)^3 = C^{12}H^6.$$

Il a également constaté dernièrement la présence du tricrotonylène $(C^8H^6)^3$ dans les produits accessoires du gaz d'éclairage, à côté du mésitylène $(C^6H^4)^3$ et de la benzine.

Enfin, ce même chimiste éminent a réalisé aussi la combinaison du propylacétylène

$$C^6H^6 + C^4H^2 = C^{10}H^8 = C^4H^2(C^6H^6),$$

que j'ai vérifiée de mon côté.

Je puis annoncer également que le butylène et l'amylène se combinent aussi avec l'acétylène, un peu au-dessous du rouge sombre, dans des conditions toutes semblables, et avec condensation correspondante, pour donner naissance au butylacétylène $C^4H^2(C^8H^8)$ et à l'amylacétylène $C^4H^2(C^{10}H^{10})$; en sorte que, si l'on admet pour l'allylène

la constitution représentée par $C^4H^2(C^2H^2)$, on a désormais la série suivante :

Acétylène............	C^4H^2	$= C^4H^2$
Allylène.............	$C^4H^2(C^2H^2)$	$= C^6H^4$
Éthylacétylène........	$C^4H^2(C^4H^4)$	$= C^8H^6$
Propylacétylène.......	$C^4H^2(C^6H^6)$	$= C^{10}H^8$
Butylacétylène........	$C^4H^2(C^8H^8)$	$= C^{12}H^{10}$
Amylacétylène........	$C^4H^2(C^{10}H^{10})$	$= C^{14}H^{12}$

dont les premiers termes se polymérisent par condensation régulière pour donner la benzine, le mésitylène, le tricrotonylène, le térène, etc.

2. *Essais de régénération des carbures.* — Au courant des recherches synthétiques dont il vient d'être question, j'ai dû m'occuper d'obtenir à l'état de liberté les composés de la série éthylénique, tels que le propylène, le butylène, l'amylène, etc.

La production du propylène et surtout du butylène, comme on sait, est toujours laborieuse, et le rendement est faible dans la plupart des cas.

J'ai donc tenté de les préparer par une nouvelle méthode.

Comme j'avais à ma disposition une grande quantité de bromures de la formule $C^{2n}H^{2n}Br^2$, j'ai cherché à en régénérer les carbures fixés par le brome; mais, de même que j'avais rencontré de grandes difficultés dans la purification des bromures eux-mêmes et dans leur séparation d'avec les composés voisins, lorsque j'ai cherché à séparer le brome des carbures, j'ai eu à lutter contre des obstacles d'un autre ordre.

Je me suis surtout servi, dans ce but, de l'hydrogène naissant employé en liqueur, acide ou alcaline. Deux séries d'expériences ont été effectuées sur les bromures propyléniques et sur les bromures butyléniques.

Je dois dire ici tout d'abord que je ne suis pas arrivé

un rendement beaucoup plus avantageux, bien que j'aie régénéré effectivement les carbures, en quantité déjà notable.

Les détails qui vont suivre donneront l'explication de cet insuccès relatif en montrant à quelles causes on doit le rapporter.

Dans l'emploi de l'hydrogène naissant sur le bromure de propylène bouillant de 138 à 143 degrés, en vue de régénérer le propylène, j'ai successivement mis en œuvre l'acide chlorhydrique et le zinc, l'acide acétique et le zinc, enfin l'amalgame de sodium.

En opérant de cette manière, on régénère en effet le propylène; mais avec l'acide acétique lui-même le rendement est encore de beaucoup inférieur à celui qu'indique la théorie. De plus, la température du ballon s'élève notablement, bien qu'on évite de le chauffer.

Après quelques recherches destinées à découvrir la cause du déficit ainsi constaté, je suis parvenu à retirer des résidus une quantité notable d'un liquide visqueux, dont la densité est peu inférieure à celle de l'eau et qui est doué d'une odeur pénétrante, analogue à celle de l'alcool méthylique impur. Ce liquide, soigneusement desséché, s'attaque violemment par le brome, et la presque totalité se transforme en un bromure très-dense, visqueux et en partie cristallisable. Soumis à la distillation fractionnée, il s'est réparti en une série de coupes assez mal délimitées, mais dont les portions principales se trouvaient espacées à 60 ou 70 degrés les unes des autres.

Le premier liquide passait vers 70-80 degrés; il est mobile, incolore et faiblement odorant. On a continué l'opération jusqu'à 350 degrés en obtenant de petites quantités de produits, en sorte que, arrivé à cette température, la moitié au moins du liquide en expérience n'avait point encore distillé. Toutefois, vers 330-340 degrés passait, en proportion relativement considérable, un corps presque

incolore, légèrement visqueux, qui a été soumis à l'analyse. Ce corps représentait, en volume, environ le cinquième du produit brut; il est un peu plus léger que l'eau.

L'analyse a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},559$ de matière ont fourni :

Acide carbonique.....................	$1^{gr},739$
Eau	0,723

II. $0^{gr},418$ de matière ont fourni :

Acide carbonique.....................	$1^{gr},312$
Eau	0,526

En centièmes :

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C...........	85,7	84,8	85,4
H...........	14,3	14,36	14,0
	100,0		

Ces chiffres prouvent que le carbure examiné répond à la formule $C^{2n}H^{2n}$. Son origine indique que c'est un polymère du propylène $C^{6n}H^{6n}$, les divers polymères de cette formule prenant naissance simultanément dans la réduction du bromure.

Le carbure, volatil aux environs de 70 degrés, est probablement un dipropylène $(C^6H^6)^2$; son point d'ébullition se rapproche de celui de l'hydrure d'hexylène.

Quant au carbure que j'ai analysé, son point d'ébullition correspond approximativement à un hexapropylène $(C^6H^6)^6$; il appartient à la même série que les carbures polypropyléniques : tétrapropylène $(C^6H^6)^4$ et pentapropylène $(C^6H^6)^5$, signalés par M. Berthelot [1], qui les

[1] *Bulletin de la Société chimique*, 1er semestre, p. 12; 1869.

avait obtenus dans la réaction de l'acide sulfurique concentré sur le propylène.

Les produits volatils au-dessus de 350 degrés que j'ai observés représentent des polymères d'une condensation encore supérieure à $(C^6H^6)^6$ et montrent l'énergie de la réaction. Leur masse représente environ la moitié du produit total.

Il m'a paru intéressant de noter la formation de ces polymères dans un milieu réducteur, à basse température et en présence d'un acide faible, comme l'acide acétique.

Le bromure de butylène fournit des résultats analogues ; toutefois, la polymérisation paraît s'effectuer moins énergiquement que pour le propylène, en sorte que le rendement en butylène est plus satisfaisant. On peut même arriver à le condenser dans des récipients entourés d'un mélange de glace et de sel.

CHAPITRE III.

RAPPROCHEMENTS THÉORIQUES.

Il est facile maintenant de tirer les conclusions qui découlent de ce premier ensemble de faits. Les carbures des pétroles légers soumis à l'action du rouge sombre, soit dans les appareils de laboratoire, soit dans le traitement industriel, se dissocient pour donner naissance à des équilibres variables où se trouvent, avec de l'hydrogène et des carbures forméniques inférieurs à ceux qui ont servi de point de départ, des carbures incomplets dont le noyau carboné provient d'abord de la scission primitive du carbure forménique, mais qui, par une réaction ultérieure, peuvent donner naissance aux termes plus élevés des carbures incomplets de divers ordres.

Ces carbures sont, en somme, les mêmes que ceux qui ont été découverts dans les huiles de houille par M. Ber-

thelot, qui a formulé en même temps la théorie générale de leur formation.

Jusqu'à présent, à la vérité, il n'a été question que des trois premières séries de carbures (forméniques, éthyléniques, acétyléniques); encore prennent-ils naissance surtout aux dépens des portions légères des huiles de pétrole. Nous complétons plus loin (*voir* la seconde Partie), par l'étude des produits de dissociation ultime des composés à point d'ébullition très-élevé, les résultats consignés ici, mais on peut, dès à présent, énoncer les déductions théoriques en s'appuyant surtout des travaux de M. Berthelot sur les carbures de houille, qui ont ouvert la voie et servi de guide au présent travail.

Pour faciliter la comparaison des résultats et montrer leur similitude complète, nous donnons ici le principe fondamental de ce genre de réactions, emprunté au Livre de la *Synthèse chimique* du même auteur [1].

« Les quatre carbures, c'est-à-dire les quatre combinaisons fondamentales du carbone avec l'hydrogène, sont donc liés entre eux par un système de réactions, enchaînés par des relations d'équilibre, telles que l'un quelconque de ces quatre gaz, chauffé au rouge en présence d'une dose convenable d'hydrogène, engendre aussitôt une certaine proportion des trois autres. Les mêmes lois de Statique chimique président aux réactions pyrogénées de tous les carbures d'hydrogène. En vertu de ces lois, la synthèse totale de l'acétylène a pour conséquence la synthèse de l'éthylène, de l'hydrure d'éthylène et du formène. Avec ces quatre carbures fondamentaux nous pouvons former tous les autres, par voie de condensations et de combinaisons successives. »

On sait comment M. Berthelot, développant la monographie de l'acétylène, en a dérivé les différents carbures complets ou incomplets appartenant à la série grasse et à la

---

[1] BERTHELOT, *la Synthèse chimique*, p. 222. Paris, 1876.

série aromatique [1]. Ce sont là des travaux désormais classiques, sur lesquels il est inutile de revenir ici. A l'appui, en quelque sorte, et comme complément des résultats antérieurement indiqués, M. Berthelot a publié, dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* un travail sur le gaz d'éclairage et sur les composés incomplets qu'il renferme. Ces expériences nouvelles, effectuées sur les produits accessoires en très-faible quantité dans le gaz parisien, portent surtout sur les composés les plus volatils.

La série de recherches sur les produits fournis par la houille se complète donc de la sorte, et, pour servir à la comparaison, nous ne saurions mieux faire que de reproduire ici les conclusions du Mémoire qui traite des produits les plus volatils [2] :

« D'après ces résultats, la portion absorbable par le brome, qui constitue la plus grosse fraction de la portion éclairante du gaz parisien, serait composée à peu près de la manière suivante, pour 1 million de volumes de l'échantillon sur lequel j'ai opéré :

Benzine en vapeur $C^{12}H^6$	30000 à 35000	
Acétylène C^4H^2	1000 environ.	
Éthylène C^4H^4	1000 à 2000	
Propylène C^6H^6	2,5	181
Allylène C^6H^4	8	
Butylène C^8H^8 et analogues	traces	
Crotonylène C^8H^6	31	
Térène $C^{10}H^8$	42	
Carbures identiques aux précédents ou dissemblables, mais transformés en polymères presque fixes, estimés (d'après les poids des polymères) à	83	
Diacétylène et carbures analogues estimés de même à	15	

[1] BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 401, 454, 466, etc.; t. XII, p. 20, 27, 52, 129, 131; t. XVI, p. 152, 175, 181, etc.

[2] *Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 930.

» Ces carbures peuvent être regardés comme produits en partie par la distillation sèche et en partie comme dérivant les uns des autres et du formène, suivant les réactions régulières que j'ai observées dans l'étude des carbures pyrogénés. En effet, j'ai signalé les métamorphoses réciproques et directes des quatre hydrures de carbone fondamentaux : l'acétylène C^2H (2 vol.), l'éthylène, C^2H^2 (2 vol.), le méthyle, C^2H^3 (2 vol.), et le formène, C^2H^4 (4 vol.), qui constituent, avec l'hydrogène, un système en équilibre, système tel, que les quatre carbures fondamentaux se forment à la température rouge aux dépens de l'un quelconque d'entre eux pris comme point de départ : c'est là un fait d'expérience. J'ai aussi montré, par expérience, comment le formène libre engendre directement, non-seulement l'éthylène $(C^2H^2)^2$, mais aussi le propylène $(C^2H^2)^3$, et probablement toute la série des carbures polymères $(C^2H^2)^n$. L'acétylène libre engendre également, par synthèse directe, la benzine $C^{12}H^6 = (C^4H^2)^3$, et toute une série de polymères, $(C^4H^2)^n$, entre lesquels la benzine prédomine, à cause de sa plus grande stabilité.

» Tous ces corps se retrouvent, en effet, dans le gaz d'éclairage et dans le goudron de houille formé simultanément. Non-seulement les quatre carbures fondamentaux C^2H, C^2H^2, C^2H^3, C^2H^4, et les polymères des deux premiers $(C^2H)^{2m}$, $(C^2H^2)^n$, prennent ainsi naissance, mais tous ces corps se combinent deux à deux, toujours sous l'influence de la température rouge, pour constituer des carbures plus compliqués, en équilibre avec les carbures plus simples qui les engendrent. »

Nous n'avons pas un mot à ajouter à ce qui précède pour donner la clef de ce qui se passe dans la dissociation pyrogénée des pétroles.

Nous avons, en effet, signalé la présence de l'acétylène et de l'éthylène; celle de l'hydrogène et des carbures forméniques inférieurs n'est pas moins évidente : nous sommes

donc pleinement dans les conditions où les lois précédentes trouvent leur fonctionnement naturel.

Nous n'insisterons pas davantage sur l'intérêt qui s'attache aux aperçus nouveaux qui font envisager le *mésitylène* ou *triallylène* $(C^6H^4)^3$ et le *tricrotonylène* $(C^8H^6)^3$ comme les points de départ de séries nouvelles comparables à la série aromatique proprement dite, dont la benzine ou *triacétylène* $(C^4H^2)^3$ forme le noyau.

Le propylacétylène ou *térène* $C^4H^2(C^6H^6)$, dans cet ordre d'idées, devient également le point de contact avec les carbures camphéniques et térébéniques.

Notre travail n'offre pas de si larges horizons; modestement abrité derrière les découvertes de notre savant maître, nous n'avons fait, en somme, autre chose que de vérifier sur les produits accessoires du pétrole l'exactitude des lois formulées par lui, et les quelques variantes qu'on pourrait relever n'ont trait, en définitive, qu'à la quantité relative des produits plutôt qu'à leur nature et à leur constitution même.

On remarquera, sans nul doute, que nos expériences, jusqu'à présent, ne se rapportent qu'aux termes inférieurs des différentes séries.

Nous n'avons en effet, jusqu'ici, fait mention que des composés gazeux ou tout au moins volatils à basse température; le butylène, l'amylène, le crotonylène, la benzine, représentant les plus élevés parmi ceux que nous avons caractérisés.

En ce qui touche aux termes moyens, et nous entendons par là les carbures liquides, comme les homologues de la benzine, le styrolène, ou ceux de consistance solide qui sont voisins de la naphtaline et de l'acénaphtène, nous n'avons pas, quant à présent, d'ensemble expérimental à produire. Mais cette lacune nous paraît à peine regrettable; elle est comblée théoriquement d'une manière complète par les carbures si bien étudiés et connus des huiles de houille, qui présentent la série complète.

Eu égard donc à la concordance absolue établie précédemment entre les résultats tirés des pétroles et des huiles de houille, en ce qui concerne les termes inférieurs liquides ou gazeux, les déductions à tirer ne souffrent, à notre avis, aucune difficulté, et notre seconde Partie, d'ailleurs, montrera avec évidence que pour les termes les plus élevés la coïncidence n'est pas moins parfaite. C'est ce qu'il s'agit maintenant d'établir.

SECONDE PARTIE.

CARBURES INCOMPLETS PROVENANT DE LA DISSOCIATION PYROGÉNÉE DES PÉTROLES A POINTS D'ÉBULLITION TRÈS-ÉLEVÉS.

A l'Exposition universelle de Philadelphie, en 1876, se rencontrait, sous la rubrique de *New product,* et au milieu d'une variété considérable de produits tirés des pétroles, un groupe de corps d'une nuance verte éclatante.

Ces composés, solides et cristallisés, furent remarqués immédiatement par M. R. David, qui se mit en rapport avec l'exposant et avec le Dr Herbert Tweddle, chimiste à Pittsburgh. Ce dernier voulut bien lui fournir les renseignements nécessaires sur la provenance de ces produits ainsi que sur le traitement qui leur a donné naissance, en même temps qu'il consentit à lui remettre, pour être étudiés au point de vue chimique, une partie des échantillons obtenus par lui.

Ces corps ont un fort bel aspect et sont doués d'une riche couleur verte. Ils présentent un éclat gras et une structure cristalline voisine de celle des paraffines ou mieux encore du blanc de baleine, dont leur consistance les rapproche également.

Ils paraissent contenir en grande partie le principe fluorescent des produits commerciaux. Les circonstances dans lesquelles ces produits prennent naissance sont les suivantes. Quand le traitement industriel des pétroles de Pen-

sylvanie a fourni déjà l'essence (densité, 0,715) et l'huile lampante (densité, 0,800), les produits visqueux repassent dans de vastes cornues chauffées à feu nu, où la dessiccation est poussée jusqu'à la formation du coke.

Ils reforment d'abord des produits gazeux qui se dégagent, puis ils distillent des produits liquides qui sont réunis aux produits à épurer. C'est vers la fin de ce traitement que passent les produits qui contiennent le *pétrocène* (c'est ainsi que le Dr Tweddle désigne le produit initial), qu'on sépare des huiles et de la majeure partie des paraffines par expression et recristallisation.

Ce pétrocène est donc la matière première; sa couleur est d'un vert très-prononcé; sa densité est d'environ 1,206.

Il est, en somme, peu abondant, puisque cinquante mille barils de pétrole en fournissent seulement quelques kilogrammes.

C'est ce pétrocène que le Dr Tweddle a réparti par cristallisation fractionnée en différents produits qu'il distingue par leurs points de fusion, et auxquels il a donné les noms de *carbozène, carbopétrocène, thallène*, etc. Ce dernier est un produit de sublimation du pétrocène; il est d'un jaune tirant sur le vert; il fond vers 210 degrés. De même que ses congénères, son point de fusion est donc de beaucoup supérieur à celui des paraffines (fusibles, comme on sait, au-dessous de 65 degrés). Les chiffres observés à cet égard par le Dr Tweddle s'élèvent de 370 à 460 degrés F., soit 190 à 240 degrés C.

Tel est le produit rapporté en France par M. R. David et que nous avons soumis à l'examen chimique. Une étude première nous a montré d'abord que ces différents corps ne sont autre chose que des mélanges. Il suffit, en effet, de reprendre la matière par un dissolvant quelconque pour constater que les points de fusion n'ont absolument rien de fixe.

Sur la lame de platine, la matière fond et brûle avec une

flamme très-éclairante, puis se boursoufle et laisse finalement un résidu ferrugineux presque insignifiant.

Les dissolvants ne tardent pas à séparer chacun des composés primitifs en une série d'autres corps dont les points de fusion sont très-différents. Ce sont donc des mélanges, et non des espèces chimiques distinctes. L'analyse centésimale en a été également effectuée, et elle a montré tout d'abord que ce sont bien des carbures, et même des carbures fort élevés dans la série, puisque les nombres sont compris, pour le carbone, entre 88 et 95 pour 100, le reste étant de l'hydrogène. Ce premier résultat était déjà intéressant, puisqu'il établissait que, considérée dans son ensemble, la masse de ces produits était formée de carbures incomplets.

En effet, les carbures éthyléniques titrent 85,71 et les carbures forméniques contiennent moins de carbone; or nous avons 88 à 95, c'est-à-dire que notre produit est formé principalement par des carbures incomplets d'ordre très-élevé.

Continuant notre examen préliminaire, nous avons attaqué la masse par l'acide sulfurique concentré, qui en laisse une partie indissoute, ce qui nous a permis d'évaluer approximativement la quantité de paraffines. Cette proportion varie de 1 à 9 ou 10 pour 100.

Le brome, employé directement, se combine énergiquement à la substance, en dégageant de l'acide bromhydrique, 1 partie de carbure fixant 2 à 2 $\frac{1}{2}$ parties de brome.

Enfin, nous avons aussi constaté la formation de picrates, dont les points de fusion, de même que ceux des bromures, n'offraient rien de fixe.

L'ensemble de ces résultats préliminaires montre surabondamment que ces corps ne sont autres que des mélanges fort complexes de carbures d'hydrogène appartenant aux séries les plus incomplètes.

Pour entreprendre la séparation, nous avons laissé de

côté la distillation fractionnée, qui avait déjà donné au Dr Tweddle tout ce qu'elle pouvait fournir et qui était incapable, comme la cristallisation du reste, d'isoler les corps les uns des autres.

Les carbures dont il s'agit, en effet, ont des points d'ébullition très-voisins et compris sensiblement de 350 à 450 degrés C. environ.

Ils se dissolvent tous réciproquement, et dès lors on ne pouvait songer à les séparer par cette méthode. Nous avons alors pensé à traiter le produit par les liquides susceptibles de le dissoudre incomplétement, en variant les essais tant au point de vue de la nature du dissolvant qu'à celui de la température à laquelle on opère.

Ces différents essais nous ont montré que l'alcool employé à l'ébullition ne dissout qu'une partie de ces composés, de même que l'éther; tandis que le sulfure de carbone, le chloroforme et la benzine employés en excès finissent par tout dissoudre, sauf un très-faible résidu.

Après des tâtonnements assez nombreux, nous nous sommes arrêtés à l'emploi de l'alcool bouillant, qui fournit un premier mode de séparation qu'il est facile de compléter ultérieurement par l'emploi méthodique des autres dissolvants.

Ce mode d'investigation permet, comme on va le voir, de répartir la masse initiale en une série de coupes solubles dans les différents milieux alcooliques de degrés variables ou mixtes, dans lesquels l'addition de l'alcool, ou finalement de l'eau, amène une série de précipitations fractionnées dont l'ensemble comprend la totalité du produit mis en expérience.

C'est ainsi que nous avons été amené à employer la méthode dont nous allons maintenant exposer le principe.

Méthode de séparation par les dissolvants. — La matière pulvérisée est épuisée par l'alcool à 94 degrés bouil-

lant, qui laisse un fort résidu coloré en vert plus ou moins foncé. On filtre à chaud.

Les liqueurs, foncées et fortement fluorescentes, laissent déposer, par simple refroidissement, un premier produit qu'on recueille sur un filtre.

Le liquide alcoolique est alors distillé en partie, ou mieux additionné d'un dixième d'eau qui le ramène à 80 ou 82 degrés, en même temps que se précipite un nouveau corps, généralement d'aspect floconneux, qui est recueilli par filtration et examiné séparément.

Une nouvelle addition d'eau en volume égal abaisse à 40 degrés environ le titre de l'alcool, en même temps que se produit une sorte d'émulsion, de nuance presque blanche, qui fournit un troisième produit.

Le liquide, filtré, est distillé pour enlever l'alcool, et l'eau qui reste contient à peine des traces de matières organiques.

Chacune de ces coupes, dont le point de fusion est distinct, est ensuite examinée à part et soumise à un ensemble de traitements qui permettent d'en préciser la nature.

Quant au résidu insoluble dans l'alcool bouillant, on l'épuise successivement à froid par l'éther, l'essence de pétrole, le sulfure de carbone, le chloroforme et enfin la benzine.

Chacun de ces dissolvants laisse, par évaporation convenable, des produits cristallisés ou amorphes dont la purification est devenue possible.

Leur point de fusion varie de l'un à l'autre.

Enfin, il est facile de fractionner à nouveau chacun de ces produits partiels, engagés dans les dissolutions précitées, par des additions convenables d'alcool (dans lequel le mélange de carbures est insoluble), de manière à effectuer une nouvelle précipitation fractionnée, suivant la quantité d'alcool ajoutée. On forme ainsi une série de milieux alcooliques mixtes, dans lesquels l'addition ultime de l'eau re-

précipite en dernier lieu le dissolvant primitif (chloroforme, benzine, sulfure de carbone), entraînant avec lui la portion de carbure la plus soluble à la fois dans le mélange alcoolique, et finalement dans le dissolvant lui-même.

On retrouve, après évaporation de ce dissolvant, le carbure en nature.

Les détails qui précèdent suffisent pour montrer qu'il est facile de répartir chaque mélange primitif en une dizaine au moins de précipités partiels, qu'on examine isolément.

Au surplus, il est toujours facile de procéder sur l'une quelconque des coupes ainsi établies comme sur un carbure initial, et on peut le refractionner, cela va sans dire, par distillation ou cristallisation. La séparation, en tout cas, en est très-sensiblement facilitée.

Disons seulement, pour terminer, que, toutes les fois qu'il a été possible, on a écarté l'emploi de la benzine et des huiles de houille, afin d'éviter la formation éventuelle de leurs combinaisons avec les carbures à étudier.

Le sulfure de carbone, l'éther, l'essence de pétrole, le chloroforme surtout, ont servi à la séparation, et la benzine ou le toluène n'ont été employés qu'après essai préalable sur une portion de matière, montrant que le carbure ne subissait pas de variation dans ses propriétés par l'emploi du dissolvant, et l'on verra plus loin que, malgré les facilités qu'ils présentent pour l'épuisement de la matière, on a dû s'interdire l'usage de la benzine, du toluène, des huiles de houille légères et même de pétrole, toutes les fois qu'on opère à chaud, et qu'il s'agit d'engager dans une dissolution, puis de retrouver *à l'état primitif,* les carbures les plus incomplets, qui sont en même temps les plus insolubles.

Cette méthode par les dissolvants permet de fractionner les corps d'après un principe tout différent de celui de la distillation ou de la cristallisation fractionnée; c'est pourquoi nous lui avons donné la préférence.

Appliquée successivement aux produits venus d'Amé-

rique, elle les a résolus en une série de carbures sensiblement les mêmes, les proportions du mélange étant seules variables. L'alcool bouillant enlève de l'anthracène peu soluble à froid, et qui se retrouve uni surtout au phénanthène dans le dépôt obtenu par refroidissement. L'alcool froid contient le phénanthène et les paraffines, ainsi que de petites quantités des autres carbures, tels que le pyrène, et probablement aussi le stilbène, l'acénaphtène, le tolane, etc.

Le résidu insoluble dans l'alcool bouillant retient encore de l'anthracène et du pyrène; mais on y trouve surtout, sans parler de carbures nouveaux, le chrysène, le chrysogène et les carbures à molécule très-complexe, comme le benzérythène, le parachrysène, le paranthracène, etc., difficilement solubles dans la benzine ou le toluène à l'ébullition.

Comme dernier résidu après épuisement par tous les dissolvants neutres, on obtient une très-minime quantité d'une poudre sombre, d'un rouge violacé, la même pour tous les produits. Cette poudre est entièrement et facilement soluble dans une très-petite quantité d'acide chlorhydrique, qui fournit ainsi un liquide jaune où le prussiate dénote immédiatement la présence du fer.

Telle est, dans son ensemble, la méthode à laquelle nous nous sommes arrêtés.

Il est évident que les séparations ainsi obtenues sont loin d'être complètes. Les solubilités, en effet, sont largement influencées par les dissolutions réciproques de ces carbures nombreux et similaires.

Enfin, il est bien entendu que l'action des dissolvants n'est jamais poussée jusqu'à épuisement absolu, ce qu'il ne serait pas possible d'atteindre pour les corps peu solubles. Ces résultats sont donc relatifs et doivent être subséquemment repris un à un.

Il nous reste maintenant à donner la description de ce

que nous avons trouvé en opérant sur deux échantillons aussi différents que possible : en premier lieu, le produit primitif, contenant la totalité des carbures ; en second lieu, la partie la moins fusible et la moins volatile.

CHAPITRE PREMIER.

EXAMEN DU PRODUIT PRIMITIF OU PÉTROCÈNE.

Le produit complexe désigné sous le nom de *pétrocène* représente l'ensemble des carbures formés vers la fin de la distillation industrielle. Il est d'un vert éclatant, et cristallisé à peu près comme le blanc de baleine.

Analysé en bloc, il titre 93,5 pour 100 de carbone.

Il commence à fondre vers 160 degrés, mais il n'est en fusion complète qu'à partir de 180 ou 190 degrés.

Sa densité est de 1,206.

Enfin, il commence à entrer en ébullition dès 200 degrés, et la température s'élève ensuite bien au delà de l'ébullition du mercure.

Nous avons dit déjà que, chauffé avec un quart à peu près d'acide sulfurique, à deux reprises différentes, il laisse un produit inattaqué qui représente les paraffines, à peine 6 pour 100 du poids total.

Le corps est d'abord pulvérisé aussi finement que possible, afin de favoriser l'épuisement par l'alcool, qui s'effectue dans un appareil à reflux.

Après une heure environ d'ébullition de l'alcool à 95 degrés, on filtre bouillant. On sépare ainsi le produit en deux parties :

1° Un résidu insoluble ;

2° Une partie soluble.

Examinons-les.

1° *Solution alcoolique.* — La liqueur est d'un rouge verdâtre, extrêmement fluorescente. On réitère l'opération jusqu'à ce que les liqueurs soient à peine teintées de jaune

clair. De la sorte, l'alcool enlève environ le tiers en poids du produit (17 grammes sur 50).

L'alcool filtré, bouillant, abandonne par refroidissement un corps cristallin, d'un jaune verdâtre, pesant un peu plus de 5 grammes.

La composition de ce carbure est complexe; on peut dire cependant qu'il contient de l'anthracène, qu'on peut isoler par plusieurs cristallisations dans l'alcool, et reconnaître en le transformant en picrate, ou mieux encore en anthraquinone fusible à 275 degrés.

Quand l'anthracène a été suffisamment isolé par des cristallisations dans l'alcool, il donne aussi, par le réactif anthracénonitré de M. Fritzsche, la coloration rose violacé caractéristique.

L'alcool filtré froid, et demeuré fluorescent, retient encore une dizaine de grammes de carbures, que l'on précipite par fractions au moyen de l'eau.

C'est dans ces produits que se rencontrent surtout les paraffines, inattaquables par l'acide sulfurique concentré, et dont nous avons signalé plus haut le point de fusion, qui s'élève jusqu'à 90 degrés, et la densité, voisine de 0,994; leur examen n'a pas été poussé plus à fond.

2° *Examen du résidu insoluble dans l'alcool.* — L'intérêt, en effet, se porte de préférence sur le résidu insoluble dans l'alcool bouillant, qui présente une teneur en carbone faite pour éveiller l'attention, car elle ne tombe jamais au-dessous de 94,5 et dépasse souvent beaucoup ce chiffre.

Là se trouvent donc concentrés les carbures incomplets les plus élevés.

Ce produit forme la partie principale de la masse du pétrocène et de ses dérivés. Nous avons dit que c'est environ les deux tiers de la quantité totale.

On épuise cette masse pulvérulente, mais cristalline, par l'éther à froid. Ce dissolvant s'empare d'une quantité assez considérable de carbures, dont la nuance varie du jaune

blanchâtre à l'orangé, en passant par le jaune le plus pur.

On distille incomplétement l'éther, on filtre à froid pour séparer le dépôt, qui est d'un jaune franc et nettement cristallin. Le liquide foncé retient un corps de nuance orangé rougeâtre.

En reprenant ces produits obtenus par l'éther au moyen de l'alcool et du pétrole léger, on en peut retirer de l'anthracène, du pyrène fusible à + 142°, des traces de chrysène, de chrysogène, et aussi le corps récemment désigné par M. Fittig sous le nom de *fluoranthène*.

Après lavages convenables, j'y ai également rencontré le corps signalé par M. Fritzsche comme fusible à + 235°, et donnant immédiatement, et *à froid*, des points rouges en présence d'une solution alcoolique d'acide picrique.

L'eau mère qui a fourni le pyrène (principalement par l'essence de pétrole) retient une portion de la matière fluorescente; l'addition d'alcool précipite mal ces carbures. Leur proportion, en tout cas, est très-peu considérable.

Le résidu indissous par l'éther, et dont la nuance verte s'accentue de plus en plus, est ensuite soumis à l'action du sulfure de carbone ou à celle du chloroforme, employé d'abord à froid, et enfin à chaud. On dissout ainsi la presque totalité du résidu.

C'est la solution sulfocarbonique qui, par la quantité et la variété des produits qu'elle contient, réclame un examen plus attentif et approfondi.

Sa nuance est très-foncée. Quand on la laisse s'évaporer à l'air libre, il ne tarde pas à s'y déposer un corps en cristallisations mamelonnées dont la nuance est ce vert éclatant et riche que présentent les carbures cristallisés primitifs. Cette couleur, par une simple recristallisation dans le pétrole ou la benzine, passe au jaune à peine verdâtre.

On évapore donc la majeure partie du liquide, et il se précipite tout d'abord le corps jaunâtre dont nous venons

de parler. On le purifie en le lavant à l'éther froid à plusieurs reprises, et finalement on le dissout à l'ébullition, dans l'essence de pétrole bouillant de 90 à 110 degrés environ.

Par refroidissement, on obtient une magnifique cristallisation d'un corps jaune clair fusible à + 248°. Il se présente sous forme de prismes rhombiques. On peut également le faire cristalliser dans la benzine, qui l'abandonne en lamelles brillantes et comme micacées.

Ce corps, difficilement soluble dans l'éther et le sulfure de carbone, l'est davantage dans le chloroforme. C'est le produit désigné sous le nom de *chrysène* par la majeure partie des auteurs allemands.

Les dernières portions des lavages à l'éther se chargent d'un corps fusible vers 200 degrés, d'un jaune plus accentué que le précédent, dont il offre à peu près la composition centésimale (94,7 pour 100 de carbone), répondant à $(C^6H^2)^n$; pour $n = 6$, on a $C^{36}H^{12}$.

La solution sulfocarbonique concentrée qui a déposé le corps dont il vient d'être question est ensuite analysée et précipitée partie par partie au moyen de l'alcool.

Une première addition de 2 volumes environ d'alcool précipite un corps gris jaunâtre, peu abondant, mais intéressant néanmoins. L'addition ultérieure d'alcool, même jusqu'à 6 ou 8 volumes de la liqueur primitive, ne précipite plus rien.

Mieux vaut donc, dans ce cas, arrêter à 3 volumes la quantité d'alcool et revenir ensuite au moyen de l'eau. Le précipité gris jaunâtre est difficile à recueillir ; sa densité est voisine de celle du mélange sulfocarbonique, et, comme il est extrêmement ténu, il passe facilement à travers les filtres. On parvient cependant à le rassembler en abandonnant les liqueurs au repos pendant plusieurs jours. Le liquide surnage alors le dépôt grisâtre, qu'on recueille sur un filtre.

Ce corps pulvérulent contient de l'oxygène, ainsi que le montrent les dosages effectués sur ce produit simplement desséché.

C'est une substance peu soluble dans l'alcool et l'éther; mais l'essence de pétrole incolore et non fluorescente devient, à son contact, verdâtre et manifestement fluorescente, absolument comme le sont les pétroles du commerce.

Ce corps est donc, au moins pour une partie, la cause de la couleur et de la fluorescence bien connue des pétroles.

Il paraît contenir des traces de chrysène et de chrysogène, sans doute avec un peu de pyrène et probablement aussi des carbures plus élevés; mais le composé oxygéné qui en forme la majeure partie n'est autre qu'un mélange de quinones où domine la chrysène-quinone, ainsi qu'on s'en est assuré de la manière suivante :

La matière grisâtre, traitée à froid par de l'acide sulfurique pur, se dissout en prenant immédiatement la nuance *lilas* dite caractéristique de la chrysène-quinone.

Cette chrysène-quinone est régénérée par simple addition d'eau à la solution sulfurique, ce qui a permis de vérifier ses propriétés, et notamment son point de fusion, vers 240 degrés.

Je me suis d'ailleurs assuré, en oxydant directement le chrysène par le bichromate de potasse en solution acétique, que la chrysène-quinone qui prend ainsi naissance offre bien toutes les propriétés énoncées plus haut.

Le liquide alcoolique qui a fourni le mélange de quinones dont il vient d'être question est sensiblement décoloré ou tout au plus teinté de jaune; sa fluorescence est également plus faible, mais encore notable; on le soumet à la précipitation fractionnée au moyen de l'eau.

Il suffit d'ajouter à la liqueur $\frac{1}{10}$ de son volume d'eau pour obtenir de suite un précipité jaune orangé volumineux et comme caillebotté.

Par dessiccation, ce carbure se fonce en couleur et le pétrole bouillant lui enlève un carbure jaune orangé (chrysène?) fusible vers 250 degrés, un autre fusible vers 280 degrés, qui paraît être le chrysogène, et laisse un corps brunâtre, fusible seulement au delà de 290 degrés.

Une plus grande addition d'eau fournit une émulsion jaune blanchâtre qui contient peu de carbure. Le point de fusion de ce carbure est voisin de 260 degrés, ce qui le rapproche du corps dont il sera question plus loin.

Enfin on force la proportion d'eau de façon à rendre insoluble le sulfure de carbone qui se précipite, entraînant avec lui les dernières portions de carbure restant dans les liquides.

Ces carbures, solubles dans le sulfure de carbone, et dont le point de fusion est élevé au delà de 250 degrés, qui accompagnent le chrysène et le chrysogène, sont simplement mentionnés ici. Nous les retrouverons, en plus grande abondance, à propos du produit suivant; c'est pourquoi nous nous bornons à de simples renvois destinés à faciliter les rapprochements.

Quant au liquide hydro-alcoolique, on le filtre, et, par distillation, on se débarrasse de l'alcool et des traces de sulfure de carbone. L'eau qui reste en dernier lieu ne contient généralement pas de produit soluble.

Toutefois, un traitement conduit avec soin m'a donné, après évaporation du liquide aqueux au bain-marie, un très-léger résidu organique dont je n'ai pas encore suffisamment précisé la nature pour en parler ici. Ce doit être un corps oxydé, comme un acide ou un phénol.

Couleur et fluorescence des pétroles. — Mais, avant de passer outre à l'examen ultérieur des carbures, je crois utile de dire un mot ici de la cause probable de la couleur et de la fluorescence bien connues des pétroles.

Le produit dont l'examen fait l'objet de ce travail pré-

sente, en effet, les carbures divers dont l'ensemble produit les effets en question.

Plusieurs de ces carbures élevés, tels que le pyrène, le chrysène, le fluoranthène, le parachrysène, le chrysogène, etc., sont jaunes, à l'état libre ou en solution. C'est la nuance principale.

Une autre nuance vient s'y joindre : c'est le rouge brun, qui résulte de la dissolution du benzérythrène et des carbures supérieurs, auxquels il est bon d'ajouter les quinones ou produits d'oxydation de ces corps.

Nous venons de voir se manifester l'existence de la chrysène-quinone, à laquelle il faut joindre, sans nul doute, la pyrène-quinone et les composés d'origine analogue qui se forment par simple oxydation en présence de l'air.

Il suffit, en effet, de mettre en solution dans la benzine (laquelle est sans action sur le sulfate d'indigo) la plupart des carbures supérieurs à l'anthracène, et cette expérience a été effectuée sur plus d'une dizaine, pour constater que des quantités notables de sulfate d'indigo sont décolorées *à froid,* en même temps qu'il se produit des corps oxydés, parmi lesquels on a retrouvé la chrysène-quinone.

Enfin, il ne faut pas oublier non plus qu'à partir de l'anthracène tous ces carbures sont fluorescents et même d'une manière extrêmement marquée. Cette fluorescence, qui diminue et finit par disparaître à la lumière, est généralement bleue, tirant plus ou moins sur le violet, et cette nuance contribue sans aucun doute à la couleur verdâtre des pétroles, en même temps qu'elle produit la fluorescence elle-même.

Tel est l'ensemble des causes qui paraissent produire par leur superposition l'effet polychroïque si manifeste dans certains cas, et notamment dans les produits non épurés. La dépuration industrielle, basée sur l'emploi de l'acide sulfurique concentré, enlève, en effet, la presque totalité

des composés oxygénés ou des carbures incomplets auxquels est dû le polychroïsme.

Si dans le traitement général on emploie le chloroforme au lieu de sulfure de carbone, les résultats sont sensiblement les mêmes. Toutefois, le chloroforme se prête avec beaucoup plus de facilité que le sulfure de carbone à l'épuisement à chaud, et ses propriétés dissolvantes diffèrent aussi de celles du sulfure, ce qui peut être utilisé pour la séparation de certains carbures à point d'ébullition très-élevé.

C'est surtout dans ce cas qu'il est préférable de se servir de chloroforme et de terminer avec lui l'épuisement, attendu qu'il restitue intacts les carbures dont il s'est emparé, tandis que les détails qui vont suivre montreront qu'il n'en est pas toujours ainsi quand on se sert de la benzine, ainsi qu'on l'a fait tout d'abord.

Nous poursuivons donc jusqu'à son terme la description du traitement de la partie demeurée insoluble dans les liquides sus-mentionnés, tel qu'il a été pratiqué en premier lieu.

Le résidu, d'une teinte verte de plus en plus foncée, titré en bloc, ne contient pas moins de 96 pour 100 de carbone. On le lave à l'alcool, puis on le sèche et on l'épuise à chaud par la benzine. Le dissolvant enlève, à la longue, la presque totalité de la masse et ne laisse qu'un résidu rouge brun, violacé, très-peu abondant. Son poids est négligeable et ne représente pas plus du millième de celui du carbure initial, le pétrocène. Il se dissout en totalité dans une faible quantité d'acide chlorhydrique étendu, et la liqueur donne tous les caractères des sels de fer.

Les appareils en fonte ou en tôle qui servent dans l'industrie sont évidemment le point de départ de ce composé ferrugineux, sur lequel nous n'insistons pas davantage.

3° *Étude des produits fournis par l'action de la benzine bouillante.* — Nous avons dit que la benzine bouil-

lante finit par dissoudre la presque totalité du résidu insoluble dans le sulfure de carbone froid.

Par filtration à chaud, on obtient un liquide extrêmement fluorescent qui dépose, par refroidissement, du chrysène et un mélange de carbures à point de fusion s'élevant jusqu'à 280 degrés (chrysogène de M. Fritzsche). Ce mélange est en partie soluble dans l'éther, qui laisse indissous le chrysène ainsi que les carbures voisins.

Les dernières portions, épuisées par une grande quantité de benzine chaude, donnent un carbure jaune citron clair, très-peu soluble, fusible à 290-300 degrés. Ces produits paraissent souillés d'une trace de quinone verte qui s'oxyde à l'air et laisse finalement le corps blanc.

Le toluène et les huiles de houille, bouillant au-dessous de 120 degrés, donnent sensiblement les mêmes résultats que la benzine.

Quand les solutions bouillantes ont été concentrées pour laisser cristalliser les carbures jaunes ci-dessus, fusibles de 240 à 300 degrés, on finit par avoir un liquide incristallisable, presque sirupeux s'il a été énergiquement concentré, et fortement teinté de brun rougeâtre, avec fluorescence très-manifeste. C'est de ce produit que nous allons maintenant nous occuper.

La liqueur visqueuse est filtrée et additionnée de cinq à six fois son volume d'alcool, puis agitée fortement pour diviser le précipité formé et faciliter la dissolution de l'huile de houille dans l'alcool.

Par le repos ou la filtration, on sépare une masse poisseuse qu'on lave à l'alcool à plusieurs reprises, puis à l'eau bouillante, qui lui enlève des traces d'alcool et de benzine retenus énergiquement et auxquels est due principalement la consistance visqueuse.

Ce corps est ensuite dissous à l'ébullition dans une grande quantité de pétrole bouillant vers 100 degrés.

Par refroidissement on obtient une poudre blanchâtre,

fusible vers + 88°. L'éther la dissout encore plus facilement que le pétrole.

Ce corps est un mélange que l'acide acétique cristallisable sépare, à l'ébullition, en deux parties :

La première, soluble dans l'acide acétique bouillant, qui l'abandonne par addition d'eau sous la forme d'une poudre blanche fusible vers 95-97 degrés ;

La seconde, la plus considérable, insoluble dans l'acide acétique bouillant, fusible vers 118-120 degrés.

Nous allons maintenant les examiner successivement.

(*a*) *Carbure soluble dans l'acide acétique bouillant.* — Il est blanc ou à peine jaunâtre, peu soluble dans l'alcool, qui le dissout cependant un peu à chaud ; il est fort soluble dans l'éther et dans la benzine, fort peu dans le pétrole froid.

Après régénération de sa combinaison picrique, il fond vers 101-102 degrés.

Soumis à l'analyse, il a fourni les nombres suivants :

I. Matière employée.............	0^{gr},0875
Eau.........................	0,045
Acide carbonique.............	0,304
II. Matière employée.............	0,053
Eau.........................	0,024
Acide carbonique.............	0,184

Ce qui, traduit en centièmes, donne :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé $(C^6H^2)^n$.
C.............	94,74	94,69	94,7
H.............	6,0	5,6	5,3

C'est donc sensiblement un corps de formule $(C^6H^2)^n$. Cette formule répond déjà à différents carbures, notamment le chrysène $C^{36}H^{12} = (C^6H^2)^6$, fusible au delà de 200 degrés, insoluble dans l'éther, et le fluoranthène de

MM. Fittig et Gebhard (1), $C^{30}H^{10}$ ou $(C^6H^2)^5$. Ce dernier se rapproche beaucoup du carbure en question par son point de fusion, situé à 109 degrés. Mais le fluoranthène est soluble dans l'alcool, plus que le pyrène, et enfin son picrate est fusible vers 182 degrés et d'un jaune rougeâtre ; tandis que le picrate du nouveau corps, d'un jaune pâle, fond vers 96-98 degrés, en tout cas au-dessous de 100 degrés. Cette différence, jointe à la solubilité dans l'alcool, me paraît suffire à distinguer les deux carbures.

Le picrate, d'ailleurs, fournit des chiffres qui conduisent à assigner au nouveau corps la formule $(C^6H^2)^4$ plutôt que $(C^6H^2)^5$, qui est celle du fluoranthène.

Cette combinaison prend naissance quand on abandonne le carbure en solution éthérée en présence d'une quantité relativement insuffisante d'acide picrique. Par évaporation, il se forme un composé blanc jaunâtre quand il se sépare rapidement, en lamelles jaunes pâles quand l'évaporation est très-lente. C'est le picrate du carbure.

Soumis à l'analyse par l'eau ammoniacale, ce picrate a donné les résultats suivants :

	gr
Matière employée...............	0,371
Carbure régénéré...............	0,150

En centièmes, 40,43 pour 100 de carbure.

La formule $(C^6H^2)^4C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$, ou $(C^{24}H^8)$, $C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$, exige 40,2 pour 100 de carbure.

C'est donc la formule brute $C^{24}H^8$ qui paraît préférable, et, sauf vérification ultérieure de la constitution et des origines, elle classe le corps nouveau à côté de l'acénaphtène $C^{24}H^{10}$.

La formule $C^{24}H^8$ représente déjà un corps décrit en Allemagne sous le nom d'*acénaphtylène*, formé aux dépens de l'acénaphtène et susceptible de le régénérer par hydrogénation.

(1) *Deutsche chem. Gesellsch.*, t. X, p. 2141.

Ces deux carbures sont isomères, ainsi que le montre la comparaison de leurs propriétés. L'acénaphtylène, en effet, se dissout facilement dans l'alcool et fond à $+92^\circ$.

Enfin sa combinaison picrique cristallise en aiguilles d'un jaune foncé, fusibles à $+202^\circ$, ce qui constitue un ensemble de différences suffisantes pour établir l'isomérie.

(*b*) *Carbure insoluble dans l'acide acétique bouillant.* — Tel qu'on le retire après une ébullition de plusieurs heures dans l'acide cristallisable, c'est une masse d'un blanc grisâtre, fusible vers 120 degrés.

Sa densité est de 1,096 à $+15^\circ$. A l'ébullition, il tombe à peine au fond de l'acide acétique bouillant.

Il est insoluble dans l'alcool, même bouillant, ce qui le distingue notamment du stilbène, du pyrène, etc.; l'acide acétique à l'ébullition ne le dissout pas non plus, ce qui permet la séparation d'avec le précédent. Très-soluble dans l'éther, la benzine, les huiles légères de houille, l'évaporation l'abandonne sous forme de masse visqueuse non cristallisée, qui se divise ultérieurement et se fendille, par suite de craquelures provenant de l'évaporation lente des dernières parties du dissolvant.

En se servant de pétrole léger, le carbure se dissout en proportion notable à l'ébullition, et, par refroidissement lent, on obtient une substance blanche, formée de cristaux microscopiques grenus, courts et terminés par des pyramides surbaissées.

Le chloroforme et le sulfure de carbone, qui le dissolvent également en abondance, le laissent sous forme de poudre cristalline, mais plus souvent encore de masse amorphe, suivant la rapidité de l'évaporation.

Le mode de purification le plus avantageux nous a donc paru fourni par l'emploi du pétrole léger, qui dissout le carbure à chaud et le laisse cristalliser par refroidissement.

Le corps fond alors vers 119 degrés.

Il a fourni à l'analyse les résultats ci-dessous :

I.	Matière employée	gr 0,0625
	Eau	0,030
	Acide carbonique	0,218
II.	Matière employée	0,175
	Eau	0,073
	Acide carbonique	0,611

En centièmes :

	Trouvé.		Calculé
	I.	II.	pour $(C^7H^2)^n$.
C	95,36	95,25	95,4
H	5,5	5,10	4,6

Ici, l'interprétation de la formule n'est pas sans quelque difficulté ; au premier abord, la coïncidence des résultats analytiques avec ceux que la théorie indique pour $(C^7H^2)^n$ paraît concluante. Nous verrons plus bas pourquoi il semble prudent de demeurer sur la réserve.

Ce carbure retient très-fortement des quantités appréciables des dissolvants avec lesquels il a été en contact, tels que alcool, éther, benzine, et jusqu'à complète dessiccation la consistance demeure visqueuse. On doit alors le chauffer à l'ébullition en présence de l'alcool, puis de l'eau, enfin de l'acide acétique, qui le laisse à l'état solide et cassant.

Desséché avec soin à + 100°, et même fondu et porté à 150 degrés pour le débarrasser de l'acide acétique, de l'alcool ou de la benzine qu'il pourrait retenir, sa composition centésimale ne varie pas.

Mais au delà de 150 degrés, si on le chauffe jusqu'à 250 degrés environ, le point d'ébullition étant supérieur à + 360°, il perd graduellement une petite quantité d'un carbure qui ne se solidifie pas par le refroidissement.

Le résidu, de nuance foncée, contient plus de carbone et titre environ 96 pour 100, chiffre que je n'avance que sous

réserve, attendu qu'il n'a été effectué à cet égard qu'une seule analyse.

Le réactif de Fritzsche n'offre rien de caractéristique, du moins tant qu'on l'emploie dans la benzine ou le toluène. Le carbure ne paraît pas se combiner à l'anthracène binitré et prend l'apparence visqueuse et amorphe dont nous avons parlé; peut-être la cause en est-elle due à la benzine elle-même, qui, en s'unissant au carbure pour former une masse amorphe et visqueuse, peut empêcher mécaniquement la cristallisation.

L'acide nitrique fumant le dissout tranquillement, et par addition d'eau on précipite un produit blanc sensiblement inodore.

Les agents d'oxydation agissent difficilement sur le nouveau corps. Le bichromate de potasse notamment, chauffé avec l'acide acétique cristallisable à l'ébullition en présence du nouveau carbure, ne l'attaque que fort lentement, et, après douze heures d'ébullition, on retrouve la presque totalité du carbure inattaqué. C'est à peine si l'on recueille des traces d'un composé verdâtre, insoluble dans l'eau, et qui a paru fusible vers 145-150 degrés.

Ce carbure est remarquable par la difficulté qu'on éprouve à le combiner à l'acide picrique. En solution éthérée, le picrate ne cristallise pas, non plus que dans la benzine. Fondu à $+125°$ avec de l'acide picrique, il paraît y avoir combinaison, mais on n'a pu parvenir à isoler le picrate.

On n'obtient pas non plus de picrate cristallisé en faisant bouillir le carbure avec une solution picrique dans l'alcool.

Revenons maintenant sur l'ensemble des faits observés sur ce carbure, et en particulier sur la formule qu'il convient d'adopter. Nous avons vu, premièrement, avec quelle opiniâtreté ce corps retient les dissolvants, et particulièrement la benzine, au sein de laquelle il est soluble en toutes proportions et incristallisable.

Deuxièmement, chauffé au-dessus de 150 degrés, il perd une certaine quantité d'un carbure liquide à la température ordinaire.

Troisièmement, le résidu élève sa teneur en carbone jusqu'à 96 pour 100 environ.

Quatrièmement, on n'a rencontré jusqu'ici ce corps, de même que le précédent, qu'après des traitements prolongés en présence de la benzine ou du toluène à l'ébullition.

Enfin, sans insister plus qu'il ne convient sur la difficulté à préparer le picrate, si l'on tient compte de ce que la masse initiale, dissoute dans la benzine, titrait en bloc 96 et même un peu plus, on en vient à se demander comment on n'en retire que deux carbures, dont le premier contient 94,7 et le second 95,36 de carbone, sans qu'il y ait eu de dépôt de charbon, l'opération ayant été effectuée entièrement par dissolution et précipitation ultérieures.

Telles sont les raisons qui me font hésiter à admettre purement et simplement la formule $(C^7H^2)^n$, bien qu'elle se rapproche remarquablement des résultats analytiques.

Remarquons en outre que, par la chaleur maintenue au-dessous du point d'ébullition du carbure, nous avons un résidu qui titre environ 96 et me paraît voisin, sinon identique, avec le bitumène de M. Berthelot; ceci nous mène à $(C^8H^2)^n$, qui correspond exactement à 96 pour 100. Faisons maintenant $n = 6$, on a $C^{48}H^{12}$; or, avec la benzine,

$$\underbrace{C^{48}H^{12}}_{\text{Bitumène?}} + \underbrace{C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}} = C^{60}H^{18},$$

pour lequel le calcul conduit à 95,23, chiffre suffisamment proche de celui donné par l'analyse.

Cette interprétation, actuellement hypothétique encore, ou toute autre semblable, me paraît préférable à celle qui consiste à admettre $(C^7H^2)^n$ purement et simplement, et plus en harmonie avec l'ensemble des faits.

En tout cas, on voit ici se manifester avec évidence, cette tendance énergique des corps incomplets à s'annexer les composés plus ou moins similaires, tendance qui paraît être la cause de la multiplicité et de l'instabilité des carbures les plus élevés, et dont ce qui va suivre nous fournira de nouveaux exemples.

CHAPITRE II.

EXAMEN DU CARBOPÉTROCÈNE.

Le second produit examiné est la portion la moins fusible obtenue par cristallisation fractionnée du pétrocène; il est désigné sous le nom de *carbopétrocène*. En bloc, il contient 96 environ pour 100 de carbone. Il commence à fondre à 200 degrés, et la fusion est complète à 238 degrés.

Son point d'ébullition est extrêmement élevé, et c'est à peine s'il se volatilise quelque chose à l'ébullition du mercure. Il ne contient pour ainsi dire pas de paraffines. Sa nuance est un vert sombre, tirant sur le brun.

La densité, à $+ 10^{\circ}$, est de 1,235 sensiblement.

L'alcool bouillant enlève à ce corps pulvérisé environ le dixième de son poids de carbures solubles, tant à chaud qu'à froid.

La solution chaude laisse déposer par refroidissement un corps d'un jaune verdâtre où le réactif de Fritzsche fait reconnaître la présence de l'anthracène.

Mais, sans insister sur les résultats de la solubilité dans l'alcool, qui n'enlève guère que des carbures tenant 94 à 95 pour 100 de carbone, arrivons de suite à l'examen du résidu insoluble qui contient les carbures élevés, susceptibles de donner des indications nouvelles, puisque le pyrène, benzérythrène et le parachrysène ne dépassent pas 95 pour 100.

Ce que nous allons dire maintenant se rattache donc au groupe nouveau des carbures titrant au delà de 95 et

répondant à l'une des formules théoriques $(C^8H^2)^n$, $(C^{10}H^2)^n$, $(C^{12}H^2)^n$, et même $(C^{14}H^2)^n$, ou à leurs combinaisons.

Le produit, sensiblement insoluble dans l'alcool bouillant employé à plusieurs reprises, est cristallin et d'un vert sombre; il reprsente les $\frac{9}{10}$ de la masse totale du carbopétrocène.

On le traite d'abord à froid par le pétrole (bouillant audessous de 100 degrés) pour enlever les traces de paraffines qui peuvent se rencontrer.

Un lavage à l'alcool enlève ensuite le pétrole, et, après dessiccation à $+ 100°$, le composé est analysé pour connaître sa teneur en carbone.

I. 0,330 de matière ont fourni :

Acide carbonique	0,1174
Eau	0,096

II. 0,0665 de matière ont fourni :

Acide carbonique	0,235 (¹)
Eau	0,035

Ce qui, traduit en centièmes, donne :

	I.	II.
C	97,09	97,12
H	3,3	3,9

Or $(C^{10}H^2)^n$ répond à 96,77 pour 100 et $(C^{12}H^2)^n$ à 97,29. Nous sommes donc ici en présence d'un groupe nouveau.

Pour séparer autant que possible les carbures qui en-

(¹) Nous ferons, à propos de ces dosages, une remarque applicable à tous les résultats où le carbone dépasse 96 pour 100. Nous avons répété les analyses en deux séries distinctes, et, dans l'une d'elles, nous avons, à dessein, forcé la proportion de matière employée, de façon à obtenir des quantités d'acide carbonique variant de 1000 à 1500 milligrammes pour une seule combustion. La concordance s'est montrée satisfaisante, ainsi que cela ressort des chiffres ci-dessus.

trent dans la composition de cette masse complexe, on la traite d'abord à froid par l'éther, jusqu'à ce que la solution éthérée, d'abord rouge foncé, devienne à peine teintée de jaune. Dans ces conditions, l'éther se charge d'un mélange de carbures dont le poids est sensiblement le tiers de la masse primitive.

On trouve, parmi les carbures qui se dissolvent dans l'éther, du pyrène, de l'anthracène, du benzérythrène et des traces de chrysène.

Après le traitement à l'éther froid, on épuise à nouveau par l'alcool à 95 degrés bouillant, et il semble que la solubilité dans ce dissolvant soit augmentée par suite de l'action précédente de l'éther.

Après l'éther et l'alcool bouillant, il reste un résidu brun foncé dont le poids est un peu plus de la moitié de celui de la masse insoluble dans l'alcool bouillant. On le dessèche, puis on le traite à l'ébullition par le chloroforme, qui se colore immédiatement en brun rougeâtre. La liqueur, en outre, est fortement fluorescente.

On filtre à l'ébullition et l'on distille aux trois quarts, puis on laisse refroidir. Il se précipite un corps brun orangé et il reste en solution un composé de nuance plus foncée, qu'on obtient par évaporation à part.

En réitérant ce traitement jusqu'à épuisement, on obtient un corps brun rougeâtre qui, après plusieurs traitements à l'éther froid, se présente sous la forme d'une poudre d'un brun mêlé de gris et de jaune rougeâtre. Sa quantité représente le tiers de la masse insoluble dans l'alcool bouillant.

Ce corps est fusible au delà de 305 degrés, et la masse fondue, d'un brun foncé par transparence, est verte par réflexion.

Lavée à l'éther froid, la partie soluble dans le chloroforme fournit une liqueur rougeâtre qui, par évaporation, abandonne une poudre rouge orangé qui m'a paru n'être autre chose que du benzérythrène.

Le pétrole bouillant vers 100 degrés enlève ensuite un corps d'un jaune vif, cristallin, fusible à 250 degrés, qui est le chrysène des auteurs allemands. Les dernières liqueurs du traitement par le pétrole contiennent surtout le carbure jaune lamelleux et nacré, fusible vers 270 degrés, colorant en jaune d'or les liqueurs alcooliques, éthérées, etc., joint au corps que M. Fritzsche désigne sous le nom de *chrysogène*.

Relativement au pétrole, nous ferons une remarque du même ordre que celle dont il a été question pour la benzine. Nous avons été conduits, dans la plupart des cas, à lui substituer l'acide acétique cristallisable comme moyen de séparation, attendu que le pétrole paraît modifier également la nature des carbures élevés et notamment leur faire subir, au point de vue de la teneur en carbone, une rétrogradation manifeste.

Quand le produit a été épuisé par l'éther et le chloroforme à chaud, il peut encore fournir à l'alcool bouillant une nouvelle proportion d'un carbure jaune, cristallisé en aiguilles, qui se précipite par refroidissement, en offrant l'apparence nacrée et soyeuse que présente notamment le stéarate acide de soude. On peut également l'extraire du carbure brun ci-dessus, fusible vers 305 degrés.

Ce corps, purifié par plusieurs cristallisations, nous servira de type pour ces carbures élevés comme teneur en carbone. C'est un corps blanc ou à peine jaunâtre, d'un éclat nacré très-vif.

Il est cristallisé en lamelles ou en aiguilles excessivement fines. Obtenu comme on vient de le dire, il fond entre 270 et 275 degrés. Après régénération de son picrate, il fond vers 268 degrés.

Il est presque insoluble dans l'alcool et l'éther, soluble à chaud, surtout dans le pétrole et la benzine, assez soluble dans le sulfure de carbone, difficilement dans le chloro-

forme même à chaud, mieux dans l'acide acétique cristallisable.

Il est très-électrique, et il suffit de frotter un agitateur, puis de l'introduire dans le flacon, pour voir s'attacher une sorte de guirlande de parcelles de carbure. Enfin, il possède une fluorescence d'un bleu violacé qui rappelle celle du sulfate de quinine, dont elle diffère seulement par une intensité beaucoup plus forte.

Cette fluorescence des dissolutions finit par disparaître en présence de la lumière.

La combustion à l'oxyde de cuivre donne :

I.	Matière employée	0,131
	Eau	0,035
	Acide carbonique	0,466
II.	Matière employée	0,099
	Eau	0,032
	Acide carbonique	0,353

Ce qui fait, en centièmes :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $(C^{12}H^{2})^{n}$.
C	97,02	97,23	97,29
H	3,07	3,5	2,71

Ce corps s'oxyde facilement par l'acide acétique et le bichromate, en donnant un corps rouge brique, insoluble dans l'eau, soluble dans la benzine et susceptible de se volatiliser.

Reste à préciser la valeur de n dans la formule $(C^{12}H^{2})^{n}$. Pour cela j'ai eu recours à l'acide picrique, dont l'usage a été introduit dans la Science par MM. Fritzsche et Berthelot. On sait le parti qu'on en tire souvent en pareille circonstance, mais ici je me suis heurté à une difficulté particulière.

Bien que le carbure en question soit fort peu soluble

dans l'éther, l'alcool et le chloroforme (la benzine et les carbures liquides doivent être écartés), il se combine néanmoins et même facilement à l'acide picrique; mais, autant que cela ressort actuellement de mes expériences, il y aurait formation de plusieurs picrates.

En effet, si l'on met en présence parties égales de carbure et d'acide picrique en solution chloroformique, il suffit de faire tiédir la liqueur pour voir immédiatement la nuance jaune passer au rouge brun, et, par évaporation spontanée, on obtient un picrate rouge orangé en aiguilles trapues et groupées autour d'un centre commun, fort différentes, par exemple, des aiguilles rouges allongées du picrate d'anthracène. Il fond vers 135 degrés. Ce composé, détruit au bain-marie par l'eau ammoniacale, a fourni :

		En centièmes.
Matière employée......	0,234	»
Carbure régénéré......	0,080	38,46
Acide picrique........	0,152	61,54

Ce qui conduit, pour ce corps, à une formule telle que $(C^{12}H^2)^2C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$, qui exige : carbure, 38,2; acide picrique, 61,8.

Ce picrate, d'ailleurs, se détruit par les lavages à l'eau pure et à l'alcool, et revient ainsi au carbure jaune clair primitif. Pourtant le microscope n'accuse qu'un produit homogène et ne fournit aucun indice de la présence d'acide picrique libre, dont l'apparence microscopique est cependant bien tranchée et bien distincte de celle du produit ci-dessus.

Le dosage de produits d'une nuance plus rouge encore, obtenus en présence d'une plus forte quantité d'acide picrique, conduit à des chiffres en carbure inférieurs à 38 pour 100.

Persuadé que la formule du corps représente un polymère supérieur à $C^{24}H^4 = (C^{12}H^2)^2$, j'ai cherché à préparer le picrate dans d'autres conditions, et j'ai mis à profit l'insolu-

bilité du carbure dans le chloroforme, pour opérer de la manière suivante. On prend l'acide picrique ou l'un des picrates précédents, on le dissout à chaud dans le chloroforme, puis on ajoute le carbure primitif en excès. On filtre après refroidissement et l'on obtient, par évaporation, un picrate orangé dont l'aspect au microscope se rapproche du picrate ci-dessus. Cependant, la nuance est plus claire et les cristaux plus petits. Ce picrate fond vers $+185°$.

Décomposé par l'eau ammoniacale, il a fourni :

	gr	En centièmes.
Matière employée..............	1,140	»
Carbure régénéré..............	0,650	57,01
Acide picrique (différence)......	0,490	42,99

Or, la formule $(C^{12}H^{2})^{4}$ indique pour

$$(C^{48}H^{8})\,C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}:$$

Carbure.......................	56,5
Acide.........................	43,5

Le léger excès de carbure indiqué par l'analyse s'explique parfaitement par les circonstances dans lesquelles le picrate a pris naissance. C'est donc la formule $C^{48}H^{8}$ qui paraît convenir au carbure en question (¹), et il semble résulter des chiffres qui précèdent qu'il existe au moins deux et peut-être trois picrates de ce carbure répondant aux formules

$$C^{48}H^{8}[C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}],$$
$$C^{48}H^{8}[C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}]^{2},$$
$$(?)\ C^{48}H^{8}[C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}].$$

C'est là probablement un fait à rapprocher de la fixation énergique de la benzine par un autre carbure également très-incomplet, dont il a été question pages 43 suivantes.

(¹) La formule $C^{60}H^{10}$, qui représente l'homologue supérieur, s'accorderait aussi, à la rigueur, avec les déterminations numériques.

Pour terminer ce que nous avons actuellement à dire de ce groupe, nous mentionnerons un autre carbure qui est le plus difficilement soluble dans le chloroforme, ou qui reste en dernier lieu après les lavages, à l'éther et à l'acide acétique bouillant, du composé brun obtenu par l'action du chloroforme chaud.

L'éther et le pétrole lui enlèvent un carbure rougeâtre qui paraît être le benzérythrène. L'alcool chloroformé entraîne le carbure $C^{48}H^{8}$, précédemment décrit.

Il reste alors un carbure gris, privé de tout reflet jaune ou rouge. Ce corps est en lamelles brillantes et cristallines.

Il est très-difficilement soluble dans l'acide acétique bouillant.

Il fond au delà de 310 degrés.

Enfin, il se combine à l'acide picrique pour former un corps brun rougeâtre très-soluble dans le chloroforme, et qui présente au microscope un aspect aiguillé et finement grenu.

Ce corps, qui n'est peut-être encore qu'un mélange soumis à l'action ménagée de la chaleur, se décompose par distillation sèche en un carbure jaune aiguillé, relativement très-volatil, un carbure jaune lamelleux plus fixe, et enfin un carbure brun foncé qui résiste à la température du rouge sombre.

Ce carbure, tel qu'on l'obtient après épuisement en dernier lieu par l'acide acétique, a fourni plus de 97,6 pour 100 de carbone; il correspondrait donc à $(C^{14}H^{2})^{n}$, qui exige 97,67.

Quand l'alcool, l'éther, le chloroforme et l'acide acétique chauds n'enlèvent plus rien, on épuise définitivement par le toluène ou la benzine bouillante, qui entraîne les dernières portions de carbures solubles. Ces carbures, en très-minime quantité, sont nuancés de brun rougeâtre et ne titrent pas au delà de 97,4 environ.

Peut-être l'action des huiles de houille réduit-elle leur titre en carbone.

Après avoir épuisé l'action de tous les dissolvants, il reste en dernière analyse une petite quantité (moins de $\frac{1}{100}$ de la masse du carbopétrocène) d'un résidu insoluble noir, très-léger, qui a l'aspect du noir de fumée.

C'est du carbone presque pur; il titre au delà de 98 pour 100 de carbone, c'est-à-dire qu'il dépasse $(C^{36}H^2)^n$. Mais ce n'est pas un carbure; du moins est-il absolument insoluble dans tous les dissolvants auxquels il a été soumis.

RÉSUMÉ. — CONCLUSIONS.

Arrivé au terme de cette longue et laborieuse énumération, il nous reste à formuler les conclusions et à résumer brièvement les résultats épars çà et là au cours de cette description, que sa complexité rend forcément un peu confuse.

Les conclusions ne nous arrêteront pas longtemps.

Au point de vue théorique, nous nous référons à ce qui a été dit à la fin de la première Partie.

En principe et comme ensemble, c'est la vérification, sur les produits tirés des pétroles, des lois de M. Berthelot sur les équilibres pyrogénés.

Telle est notre conclusion générale.

Quant aux résultats, on peut les grouper sous quatre chefs distincts, correspondant, deux à deux, aux deux Parties de ce Mémoire.

I. Dans la première Partie, le Chapitre I établit tout d'abord que les pétroles légers, soumis à la dissociation pyrogénée, deviennent une source abondante de carbures incomplets de différents ordres, moins riches en carbone que le carbure forménique qui leur a donné naissance, mais susceptibles, si l'action de la chaleur se prolonge, de se recombiner entre eux pour donner naissance à des composés de plus en plus complexes.

Les carbures incomplets qui résultent de la dissociation pyrogénée appartiennent surtout aux deux séries $C^{2n}H^{2n}$ et $C^{2n}H^{2n-2}$.

L'éthylène, le propylène, le butylène, l'acétylène ont été reconnus et caractérisés.

Mais ils s'accompagnent presque simultanément des produits ultérieurs de leur polymérisation ou de leur combinaison réciproque : benzine, éthylacétylène ou crotonylène en première ligne. Ce dernier a été obtenu en proportion relativement considérable.

Enfin, ces résultats de laboratoire, point de départ de ce travail, sont confirmés dans tous leurs détails par ceux que fournit l'examen des produits industriels qui prennent naissance dans des conditions semblables.

II. Viennent ensuite les expériences synthétiques ayant pour but la vérification de ce qui précède, et notamment la formation du tétrabromure de crotonylène par l'éthylène et l'acétylène combinés à volumes égaux, $C^4H^2(C^4H^4)Br^4$.

Ce Chapitre II mentionne aussi la production du butylacétylène $C^4H^2(C^8H^8)$ et de l'amylacétylène $C^4H^2(C^{10}H^{10})$, qui continuent la série.

Quelques observations sur la polymérisation énergique du propylène régénéré de son bromure en présence de l'acide acétique et du zinc terminent l'ensemble des données nouvelles consignées dans la première Partie.

III. Dans la seconde Partie, consacrée à l'étude des produits ultimes de la redistillation industrielle, nous établissons tout d'abord que les phénomènes, beaucoup plus compliqués, reconnaissent néanmoins une origine semblable et sont soumis aux mêmes lois.

1. Une application nouvelle de la méthode générale des dissolvants permet de fractionner les produits d'après un principe tout différent de celui de la distillation et de la cristallisation fractionnée.

On parvient de la sorte à résoudre chacun des produits

industriels en un grand nombre de carbures, dont les plus nombreux et les plus importants ont été extraits déjà des huiles de houille ou dérivés de la benzine. Je citerai parmi eux l'anthracène, le phénanthène, le chrysène, le pyrène, le chrysogène, le benzérythrène, le fluoranthène, le parachrysène, etc.

2. A côté de ces corps déjà décrits, qui tous titrent 95 pour 100 de carbone ou moins encore, la méthode a fourni, et l'analyse a signalé un groupe, qui doit être nombreux, de corps pour lesquels la teneur en carbone s'élève à 96 et même 97 pour 100. C'est à établir l'existence de cette catégorie nouvelle que je me suis attaché de préférence.

L'étude du produit industriel le plus fusible a montré, en outre, que les corps incomplets les plus riches en carbone ne doivent pas être mis en contact avec des dissolvants susceptibles de se combiner avec eux. La benzine et même le pétrole sont dans ce cas, ce qui ne laisse pas de rendre les séparations notablement plus pénibles.

Ces dissolvants, en effet, employés à l'ébullition et d'une manière prolongée, se fixent sur certains des carbures élevés et, par une sorte de rétrogradation d'un nouveau genre, les ramènent à des teneurs en carbone comprises généralement entre 94 et 95 pour 100.

C'est ainsi qu'un produit initial, insoluble dans l'alcool et l'éther, titrant 96 pour 100 de carbone, a été ramené à une masse amorphe, titrant environ 95 pour 100 après dessiccation à 150 degrés et séparable, au moyen de l'acide acétique bouillant, en deux carbures d'aspect cristallin. L'un, soluble dans ce dissolvant, répond à la formule brute $C^{24}H^{8}$. Ce carbure forme un picrate bien défini, cristallisé en lamelles jaunes; il titre 94,7. C'est un isomère de l'acénaphtylène.

Le second, dont il n'a pas été possible, jusqu'à présent, de préparer un picrate défini, contient 95,30 de carbone,

et perd, vers 200-250 degrés, une quantité notable d'un carbure non solidifiable, formé en majeure partie de benzine.

Le carbure lui-même se dissout tranquillement dans l'acide nitrique, sans donner l'odeur de mirbane.

4. Chemin faisant, la présence de quinones, telles que la chrysène-quinone, et des composés voisins a été également reconnue, en même temps que l'oxydabilité de ces différents carbures, notions qui contribuent à donner l'explication du polychroïsme des pétroles.

IV. 1. Les derniers produits de la cristallisation fractionnée nous ont fourni les carbures les plus élevés, titrant 95, 96 et 97 pour 100, ce qui recule les limites de la série actuellement connue. On arrive ainsi graduellement aux charbons proprement dits, tels que le noir de fumée, le charbon de cornue, etc.

2. Parmi ces carbures, l'alcool chloroformé nous a permis d'en isoler un presque blanc, très-fluorescent, défini par sa composition, ses propriétés et la valeur de sa molécule. Ses combinaisons picriques, rapprochées de sa teneur en carbone, conduisent à la formule $C^{50}H^{10}$ ou mieux $C^{48}H^{8} = (C^{12}H^{2})^{n}$, et les carbures qui l'accompagnent répondent évidemment à une formule encore plus élevée.

3. L'existence d'une catégorie nouvelle de carbures d'hydrogène extrêmement riches en carbone, bien que demeurés solubles et de couleur blanche, jaune ou d'un brun pâle, se trouve donc établie.

Leur formule répond à l'une des expressions suivantes :

$(C^{8}H^{2})^{n}$,	qui exige	96,00	pour 100	de carbone.
$(C^{10}H^{2})^{n}$,	»	96,77	»	»
$(C^{12}H^{2})^{n}$,	»	97,29	»	»
$(C^{14}H^{2})^{n}$,	»	97,67	»	»

la valeur de n étant variable, mais en général supérieure à 4.

Ce sont là, comme on voit, des formules brutes.

En l'absence de dérivés bien étudiés et d'expériences synthétiques, il n'est pas possible de songer à des formules de constitution, même d'une manière approchée.

La même raison nous a rendu sobre de désignations nouvelles.

4. Les affinités étranges et en quelque sorte inattendues de ce groupe de corps rendent leur séparation difficile; j'y suis actuellement encore occupé, et, en dehors de la méthode des dissolvants et de celle de l'acide picrique, je la poursuis en ce moment au moyen des quinones nitrées des carbures les plus élevés.

Les résultats déjà obtenus dans ce sens sont de nature à faire supposer qu'on arrivera de la sorte à des caractères spécifiques du même ordre que ceux que l'on tire du réactif anthracénonitré appliqué à la séparation des carbures voisins de l'anthracène.

C'est ce que de nouvelles expériences viendront prochainement, j'espère, éclairer d'une manière plus complète et plus explicite.

Vu et approuvé :
Le 15 janvier 1879.
LE DIRECTEUR DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE,
A. CHATIN.

Vu et permis d'imprimer :
Le 16 janvier 1879.
LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
A. MOURIER.



5141 Paris — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins 55



PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
5141 Quai des Augustins, 55.